

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Síntesis y caracterización de nuevos óxidos funcionales  
avanzados basados en cobalto**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Manar Hassan**

Director

**Khalid Boulahya**

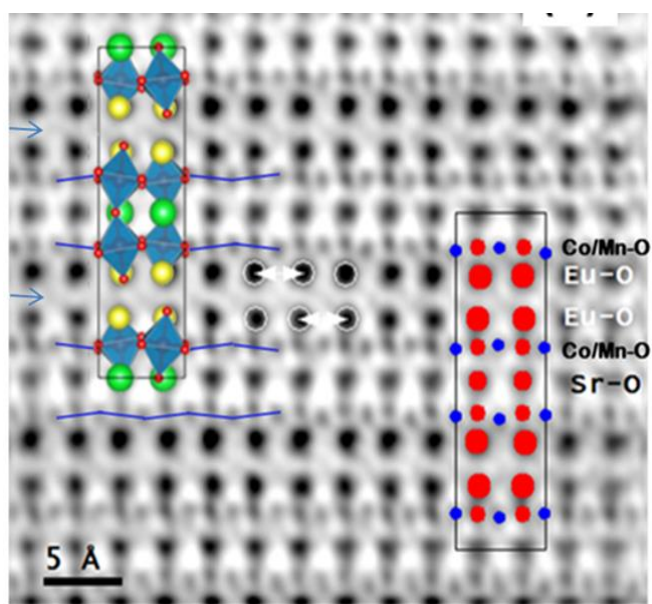
**Madrid, 2017**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID / FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento Química Inorgánica I



# *Síntesis y Caracterización de Nuevos Óxidos funcionales avanzados basados en Cobalto*



---

*TESIS DOCTORAL*

*Manar Hassan*

*Madrid 2016*

---







**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento Química Inorgánica I**



***Síntesis y Caracterización de Nuevos  
Óxidos funcionales avanzados basados  
en Cobalto***

**Manar Hassan**

**Director:**

**Khalid Boulahya**

Madrid 2016









## **Agradecimientos**

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi director de tesis, el Prof. Khalid Boulahya, porque durante todo este tiempo fue mi segunda familia.

Agradecer a cada uno de los miembros del Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas por cada consejo y ayuda recibida durante estos años y especialmente a sus directores durante este tiempo, el Prof. Emilio Morán Miguélez y actualmente el Prof. José Antonio Campo Santillana.

Una mención especial a todos y cada uno de los miembros del grupo de investigación al que pertenezco liderado por el Prof. Miguel Ángel Alario Franco.

A todo el personal del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, en especial al Dr. Adrián Gómez Herrero por todo el trabajo realizado en esta tesis.

Gracias a la Dra. Susana García Martín, al Dr. Ulises Amador y al Dr. Julio Romero por todos los conocimientos científicos que me aportaron y por su ayuda en la caracterización de los materiales tanto estructural como de sus propiedades.

Especialmente me gustaría dar las gracias a Dani Muñoz por su desinteresada ayuda durante todo este tiempo, convirtiéndose poco a poco en un gran amigo.

Me gustaría dar las gracias a Marcos.

Durante estos años de tesis son muchas las personas que he tenido la suerte de conocer y que sin su apoyo, en ocasiones sin saberlo, difícilmente hubiera llegado al final. Me gustaría destacar a Rebeca, Xabi, Elena, Vero, Maider, Alvaro, Rafa .... siento si me olvido de alguno.

**A mi familia por todo**



# Índice

<b>Summary/Resumen .....</b>	<b>I</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos .....	10
1.3 Referencias .....	12
<b>2. Técnicas experimentales.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Síntesis .....</b>	<b>17</b>
2.1.1 Método cerámico .....	17
2.1.2 Método sol-gel.....	19
2.1.3 Método hidrotermal .....	21
2.1.4 Síntesis mediante alta presión .....	22
2.1.5 Método asistido por microondas .....	25
<b>2.2 Caracterización estructural .....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Difracción de rayos x de polvo (DRXP) .....	26
2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (SAED, HRTEM, STEM) y técnicas asociadas (EELS) .....	27
<b>2.3 Caracterización electroquímica.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Espectroscopia de impedancia.....	30
2.3.3 Preparación de celdas simétricas .....	34

<b>2.4 Caracterización magnética .....</b>	<b>37</b>
<b>2.5 Determinación del contenido de oxígeno de los materiales.....</b>	<b>38</b>
2.5.1 Valoración redox con $K_2Cr_2O_7$ .....	38
2.5.2 Análisis termogravimétrico .....	39
<b>2.6 Estabilidad térmica de los compuestos sintetizados .....</b>	<b>39</b>
<b>2.7 Referencias .....</b>	<b>40</b>
<b>3. <math>Sr_{2-x}Nd_xCo_{1-y}M_yO_4</math> (M=Mn, Fe).....</b>	<b>43</b>
<b>3.1 <math>Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}</math> .....</b>	<b>45</b>
3.1.1 Síntesis.....	47
3.1.2 Difracción de rayos X.....	48
3.1.3 Determinación del contenido en oxígeno .....	52
3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución .....	54
3.1.5 Caracterización magnética .....	59
3.1.6 Caracterización electroquímica. ....	69
3.1.7 Conclusiones.....	70
<b>3.2 <math>Sr_{2-x}Nd_xCo_{y-1}Fe_yO_4</math> y <math>Sr_{2-x}Nd_xCo_{y-1}Mn_yO_4</math> .....</b>	<b>75</b>
3.2.1 Síntesis.....	77
3.2.2 Difracción de rayos X.....	79
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución .....	82
3.2.4 Estabilidad térmica en aire. ....	88

3.2.5 Caracterización electroquímica .....	89
3.2.6 Conclusiones. ....	93
<b>3.3 Referencias .....</b>	<b>95</b>
<b>4. (Eu,Sr)<sub>3</sub>(Co,Mn/Fe)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....</b>	<b>97</b>
<b>4.1 Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub>.....</b>	<b>99</b>
4.1.1 Síntesis.....	99
4.1.2 Difracción de rayos X.....	100
4.1.3 Estabilidad térmica en aire. ....	104
4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). ....	105
4.1.5 Caracterización magnética .....	112
4.1.6 Caracterización electroquímica. ....	117
4.1.7 Conclusiones. ....	121
<b>4.2 Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub>.....</b>	<b>123</b>
4.2.1 Síntesis.....	123
4.2.2 Difracción de rayos X.....	124
4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. ....	127
4.2.4 Caracterización electroquímica. ....	132
4.2.5 Conclusiones. ....	135
<b>4.3 Referencias.....</b>	<b>129</b>
<b>5. Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (x= 1/3, 2/3) .....</b>	<b>139</b>

<b>5.1 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> preparados a presión ambiente.....</b>	<b>141</b>
5.1.1 Síntesis.....	141
5.1.2 Difracción de rayos X.....	142
5.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). .....	145
5.1.4 Espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS) .....	151
5.1.5 Caracterización magnética .....	154
<b>5.2 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> preparados a alta presión.....</b>	<b>157</b>
5.2.1 Síntesis.....	157
5.2.2 Difracción de rayos X.....	157
5.2.3 Caracterización magnética de Nd <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> CoO <sub>3-δ</sub> y Nd <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> CoO <sub>3-δ</sub> .....	159
<b>5.3 Conclusiones.....</b>	<b>164</b>
<b>5.4 Referencias .....</b>	<b>165</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>167</b>

*Summary/Resumen*





### Summary

The aim of this work is the synthesis, microstructural characterization and physical properties (magnetic and electrochemical properties) of new oxides based on cobalt, members of the homologous series (RP)  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A=\text{Sr, Nd y Eu y B= Co, Mn y Fe}$ ) for use at intermediate temperature as cathodes in solid oxide fuel cells (IT-SOFCs).

We have studied the effect of the partial substitution of Sr atoms by Nd and Eu and the effects of substituting Co by other transition metal elements as Mn and Fe in the homologous series  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ , on their magnetic and electrochemical properties.

With the aim of increasing the substitution of Fe/Mn for Co, we have studied the  $(\text{Eu,Sr})_3(\text{Co,Mn/Fe})_2\text{O}_7$  system. These oxides show excellent area specific resistance (ASR) values.

We have studied the effect of the substitution of Nd for Sr in the structural characterisation and magnetic properties of compounds based on  $\text{NdCoO}_3$  and  $\text{SrCoO}_{2.5}$ .

In particular, this work has focused on the study of 3 different members ( $n=1,2$  and  $\infty$ ) the RP series  $(\text{RE,Sr})_{n+1}(\text{Co,M})_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Eu}$ ) and  $\text{M}=\text{Mn, Fe}$ );  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_4$ ,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $\text{M}=\text{Mn, Fe}$ ) and  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  systems.

The oxides have been prepared by several methods, primarily the ceramic and the sol-gel methods. Structural characterization has been carried out by a combination of techniques: x-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and in some cases by HAADF-STEM and

ABF-STEM (High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy and Bright Field- Scanning aTransmission Electron Microscopy).

Oxides have been characterized by EDS to determine the cationic composition. Determination of oxygen content of the materials has been carried out by using redox titration and thermogravimetric analysis; the latter has also been used to study the thermal stability of materials prepared.

The magnetic properties have been studied from measured ac and dc magnetization as a function of temperature under an applied magnetic field. Magnetization measurements were performed according to the applied magnetic field while keeping the temperature constant.

The electrochemical behavior of these systems has been investigated by AC impedance spectroscopy on symmetrical cells using CGO as the electrolyte.

### Resumen

El objetivo fundamental de este trabajo es la preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades magnéticas y electroquímicas de óxidos derivados de la serie de RP  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A=\text{Sr, Nd y Eu}$  y  $B=\text{Co, Mn y Fe}$ ) para su uso como cátodos de temperatura intermedia para pilas de combustible (IT-SOFC).

Se han estudiado los efectos de la sustitución parcial del Sr por Nd y Eu en las posiciones A de la serie  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ . También se han evaluado los efectos de la sustitución del Co por otros elementos de transición en la estructura cristalina como el Mn y Fe y su influencia en las propiedades electroquímicas de materiales derivados de  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ .

Con objeto de ampliar el margen de sustitución del Co por el Fe y Mn, se han estudiado óxidos en el sistema  $(\text{Eu,Sr})_3(\text{Co,Mn/Fe})_2\text{O}_7$ . Estos compuestos presentan buenos valores de ASR.

También se han estudiado los efectos de la sustitución de elementos de Tierra rara por el Sr en la estructura cristalina y propiedades magnéticas derivados de  $\text{NdCoO}_3$  y  $\text{SrCoO}_{2.5}$ .

En particular, se han estudiado nuevos óxidos preparados en los sistemas  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_4$ ,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $M=\text{Mn y Fe}$ ) y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ .

Los materiales se han preparado por varios métodos, principalmente el método cerámico y el método sol-gel. La caracterización estructural se ha llevado a cabo mediante la combinación de diferentes técnicas: difracción de rayos X (XRD), difracción de electrones (SAED), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y en

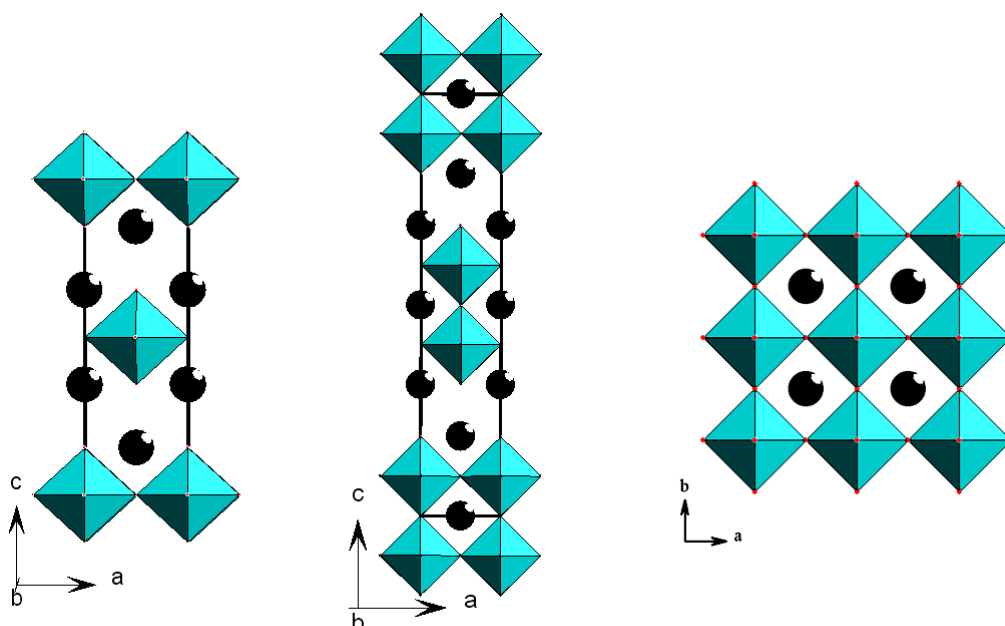
determinados casos microscopía electrónica HAADF-STEM y ABF-STEM (High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy y Bright Field- Scanning Transmission Electron Microscopy).

Los óxidos se han caracterizado mediante EDS para determinar la composición catiónica. La determinación del contenido en oxígeno de los materiales se realizó empleando las técnicas de valoración redox y el análisis termogravimétrico, en este último se ha utilizado también para estudiar la estabilidad térmica de los materiales preparados.

Las propiedades magnéticas se han realizado a partir de la medida de la magnetización-dc y ac en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado manteniendo la temperatura constante.

El comportamiento electroquímico de los materiales como cátodos de células simétricas utilizando ceria dopada con gadolinio como electrolito, el estudio se ha realizado mediante espectroscopia de impedancia compleja

## *1. Introducción*

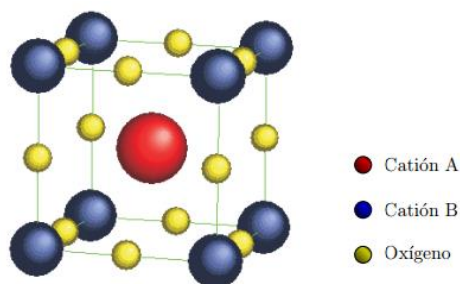




## 1.1 Introducción

La revolución energética ha remarcado la necesidad de controlar las propiedades físicas así como las características estructurales de los materiales para componentes de nuevos dispositivos avanzados generadores y acumuladores de energía basados en óxidos funcionales. Los óxidos presentan una gran variedad de estructuras cristalinas y estequiometrias variables que permiten diversificar sus propiedades como sus aplicaciones.

Los compuestos con formula general  $ABO_3$  han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas inusuales, estos óxidos han suscitado un permanente interés desde entonces. La mayoría de compuestos  $ABO_3$  poseen una estructura tipo perovskita simple, cuya estructura atómica fue hallada por primera vez en el estudio del mineral  $CaTiO_3$  [1]. La celda unidad de este material puede ser representada por iones de Calcio ocupando el centro de la celda unidad mientras los átomos de Titanio están en el origen, los átomos de oxígeno están en medio de las aristas (Figura 1.1). Esta situación conlleva a que los átomos de Calcio ocupen los huecos cubo-octaédricos y los átomos de titanio localizados en el centro de los octaedros compartiendo vértices entre sí en las 3 direcciones dando lugar a una estructura tridimensional (3D), los iones de oxígeno forman los poliedros anteriormente mencionados.



*Figura 1.1: Estructura cristalina de una perovskita cubica simple.*



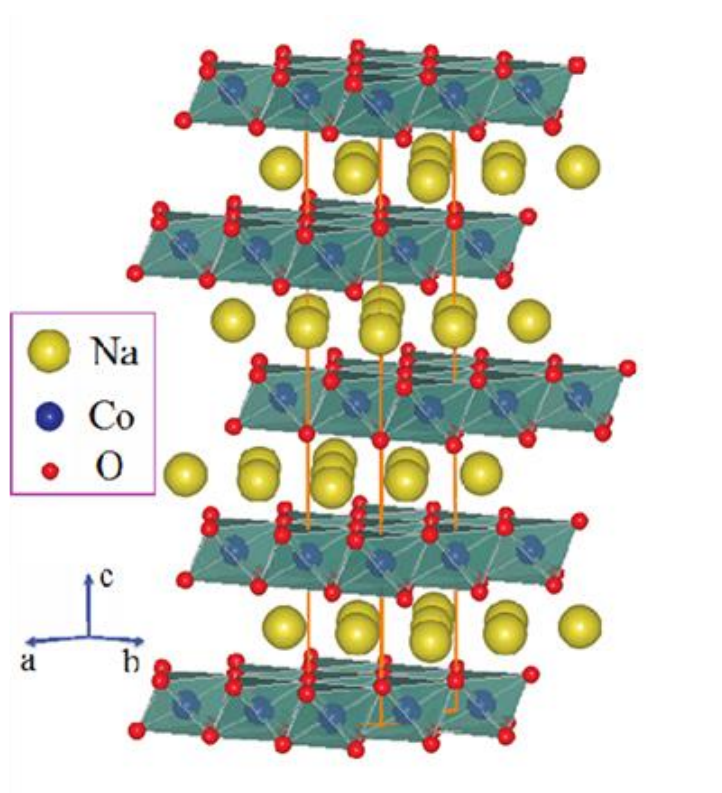
En la perovskita cúbica simple  $ABO_3$ , el catión A es generalmente de mayor tamaño que el catión B. La relación entre los radios iónicos ( $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  los radios de los cationes A, B y del anión, respectivamente) ha sido definida por Goldschmidt [2] relacionando los radios ideal para esta estructura utilizando el factor de tolerancia,  $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$ , para  $t=1$  se estabiliza la perovskita cúbica ideal (Figura 1.1). La mayor parte de las perovskitas están distorsionadas debido a la rotación y/o distorsión de los octaedros  $BO_6$ . Este tipo de distorsiones también se puede predecir por el factor de tolerancia. Por ejemplo, valores de  $t < 1$  dan lugar a distorsiones generalmente ortorrómbicas o monoclinicas [3-4].

Las cobaltitas forman parte de este tipo de perovskitas, son más relevantes en su estudio debido a su enorme capacidad y flexibilidad de adoptar diferentes estructuras relacionadas con la perovskita, además de presentar diferentes propiedades. En este sentido, las propiedades magnéticas, eléctricas y catalíticas de cobaltitas las convierte en materiales prometedores para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, además de las interesantes propiedades eléctricas del sistema  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$  [5], cuando sustituye el Sr por (Ca, Ba) en la estructura anterior  $La_{1-x}(Ba,Sr,Ca)_xCoO_{3-y}$  se ha encontrado magneto-resistencia gigante [6] mientras que propiedades termoeléctricas se han reportado para  $Ca_3Co_4O_9$  [7]. La riqueza de las propiedades físicas de las cobaltitas se relaciona con la capacidad de los iones de Co a adoptar no sólo a varios estados de oxidación, sino también varios estados de espín. El conocimiento exacto de las relaciones entre estructura y propiedades es fundamental para el diseño de materiales funcionales eficientes.

El catión A de mayor tamaño suele ser un alcalino-térreo o tierra rara, juega al equilibrio de carga de cationes (por ejemplo,  $Sr^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Na^+$ ) y B cationes generalmente metales de

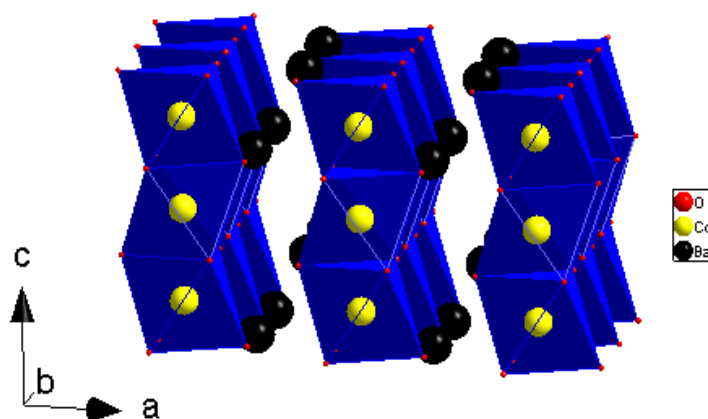
transición ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  etc....). Una gran parte de la química estructural puede surgir simplemente de la modificación de este tipo de estructuras.

Centrándonos en las cobaltitas, cuando las posiciones A están ocupadas por alcalinos, por ejemplo átomos de Na de menor tamaño que el ideal, los átomos de Co en coordinación octaédrica pasan de compartir vértices a compartir aristas entre sí, dando lugar a la formación de láminas infinitas de Cobaltos en octaedros. Las láminas se encuentran separadas por capas de átomos Na a lo largo del eje c de la estructura (Figura 1.2). De esta forma, se obtiene el material de composición  $\text{NaCoO}_2$  [8] que adopta en este caso una estructura laminar bidimensional (2D) en vez de una estructura tridimensional (3D) como es el caso de la perovskita cubica simple. Este material presenta una de las propiedades más importantes; la superconductividad con una temperatura crítica de  $T_c \approx 5 \text{ K}$  [9-10].



*Figura 1.2: Estructura cristalina de fase  $\text{NaCoO}_2$ .*

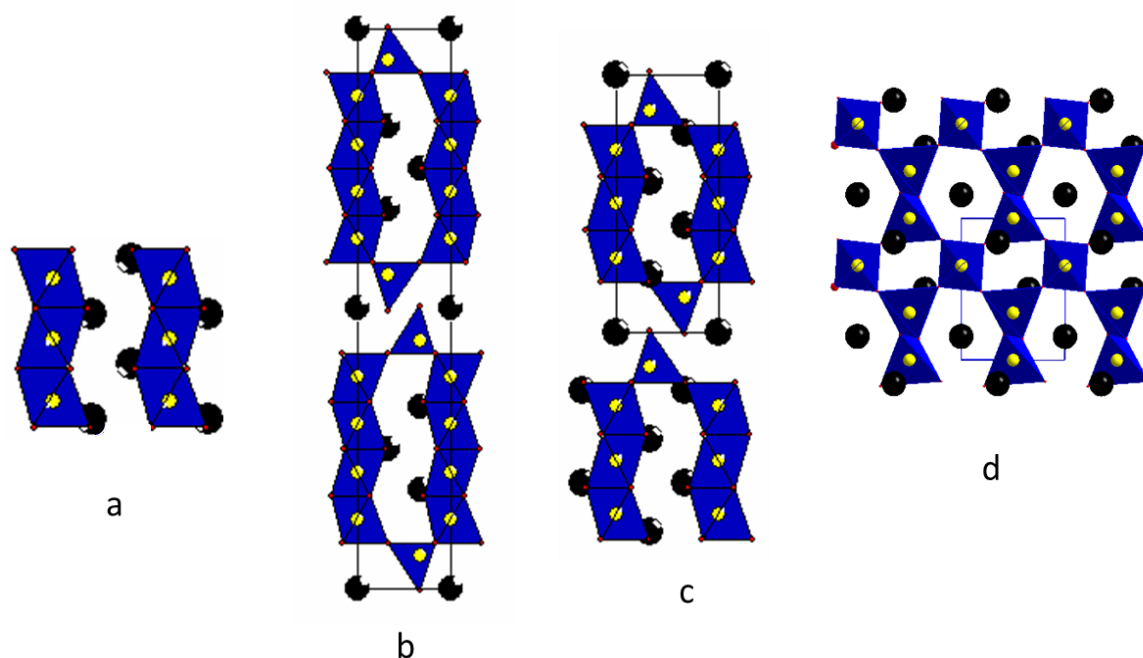
Cuando el catión A es sustituido por uno mayor como por ejemplo el Ba, se produce un desplazamiento de los octaedros de forma que dejan de compartir vértices y pasan a compartir caras formando cadenas de octaedros  $[\text{CoO}_6]$  a lo largo del eje c de la estructura, la estructura pasa de 3D a monodimensional (1D), los cationes de Ba ocupan los huecos generados entre las cadenas  $[\text{CoO}_6]$ . La estructura resultante se conoce como perovskita hexagonal tipo 2H (Figura 1.3) [11].



*Figura 1.3: Estructura perovskita hexagonal tipo 2H de fase  $\text{BaCoO}_3$ .*

La flexibilidad de la perovskita hexagonal 2H- $\text{BaCoO}_3$  [12] en adoptar vacantes anicónicas ha sido ampliamente estudiada. Este hecho, viene a ser inducido por la capacidad de los átomos de Co a adoptar no sólo a varios estados de oxidación, sino también varios entornos de coordinación. Así mismo, para una composición  $\text{BaCoO}_{2.83}$  [13] se obtiene un nuevo material formado por cadenas de 4 octaedros alternando con dos tetraedros a lo largo de eje c de la estructura, este término se conoce como el polítipo 12H. Si seguimos reduciendo el contenido de oxígeno hasta llegar a una composición  $\text{BaCoO}_{2.8}$  [14] se obtiene una nueva estructura formada por cadenas por 3 octaedros alternando con dos tetraedros a lo largo

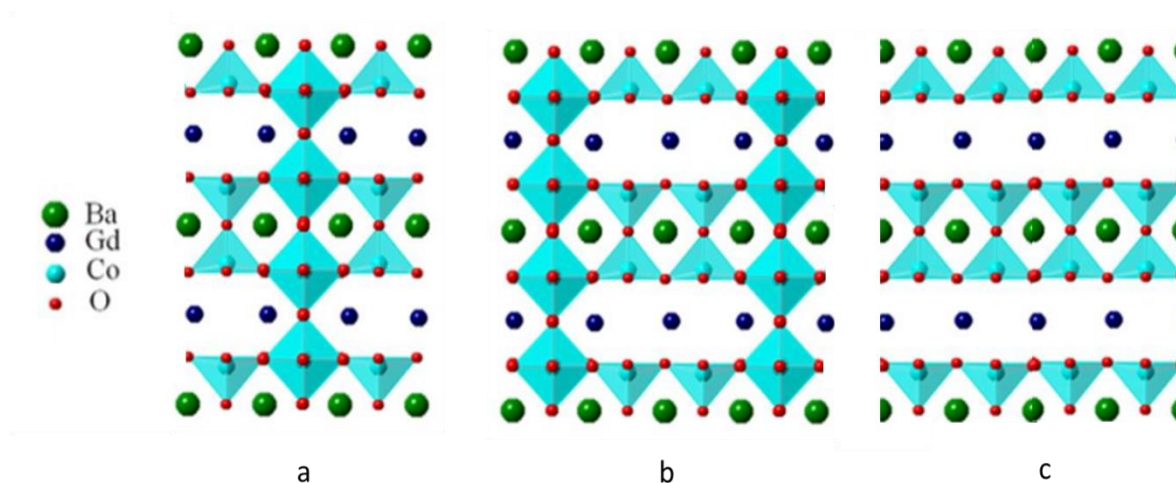
del principal eje de la estructura (eje de empaquetamiento), conocida como el polítipo 5H. La continuada reducción del contenido de oxígeno conlleva a la estabilización del compuesto  $\text{BaCoO}_2$  [15], que presenta una estructura formada por cadenas de tetraedros compartiendo aristas y vértices los largo de eje de la estructura.



**Figura 1.4:** Fases estabilizadas en el sistema  $\text{BaCoO}_{3-d}$ : (a)  $2H\text{-BaCoO}_3$  (b)  $12H\text{-BaCoO}_{2.83}$  y (c)  $5H\text{-BaCoO}_{2.8}$  (d)  $\text{BaCoO}_2$ .

Si aplicamos una sustitución parcial del Ba por tierras raras con radio intermedio, como el Gadolinio por ejemplo, podemos volver a estabilizar la estructura simple de la perovskita, ya que estamos disminuyendo el radio del átomo que ocupa las posiciones A. Una sustitución del 50 % en las posiciones del Ba conduce a la estabilización de las fases  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [16] fases conocidas por sus propiedades como cátodos para pilas de combustible [17].

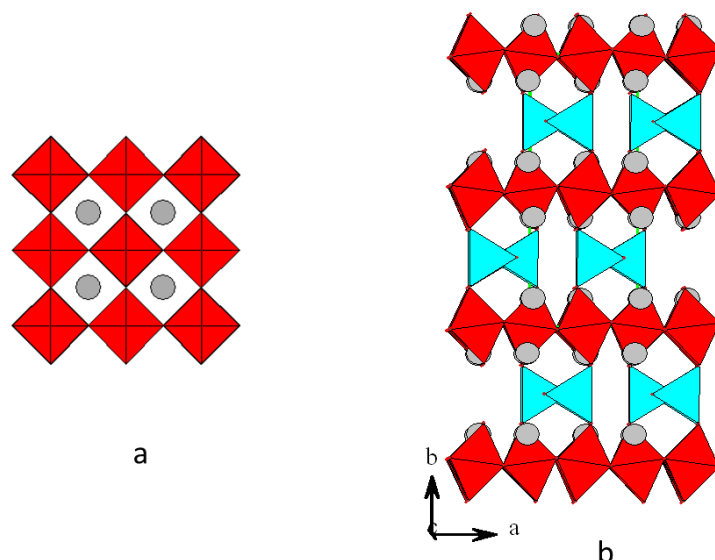
En este tipo de materiales parece ser que se favorece el orden entre Gd y Ba a lo largo del eje de empaquetamiento de la estructura, la variación de la composición anionica parece en este caso conducir a octaedros y pirámides de base cuadrada (Figura 1.5 (a) y (b)) en vez de tetraedros como es el caso anterior (sistema  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ ). En este sistema se han estabilizado fases donde capas de Gd-O alternan de forma ordenada con bloques perovskita a lo largo del eje de intercrecimiento. Las vacantes de oxígeno parecen elegir estos planos para dar lugar a la formación de pirámides de base cuadrada en vez de octaedros. Estos materiales se les ha denominado como perovskitas laminares [18-20].



**Figura 1.5:** Fases estabilizadas en el sistema  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : (a)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , (b)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.33}$  y (c)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ .

Como hemos observado, la clave para estabilizar la estructura perovskita simple, está en la elección de los cationes que ocupan las posiciones A de la estructura  $\text{ABO}_3$  y mantener una compartición de vértices entre los octaedros ocupados por los átomos B. Por ello, hay que elegir un catión A con un tamaño intermedio entre el Ba y el Na, un buen candidato es el caso del catión Sr.

El óxido mixto  $\text{SrCoO}_3$  [21] adopta la estructura correspondiente a la perovskita cúbica simple como cabe esperar, los octaedros  $[\text{CoO}_6]$  comparten todos los vértices en las tres direcciones del espacio entre los cuales se sitúan los átomos de Sr (Figura 1.6 (a)).

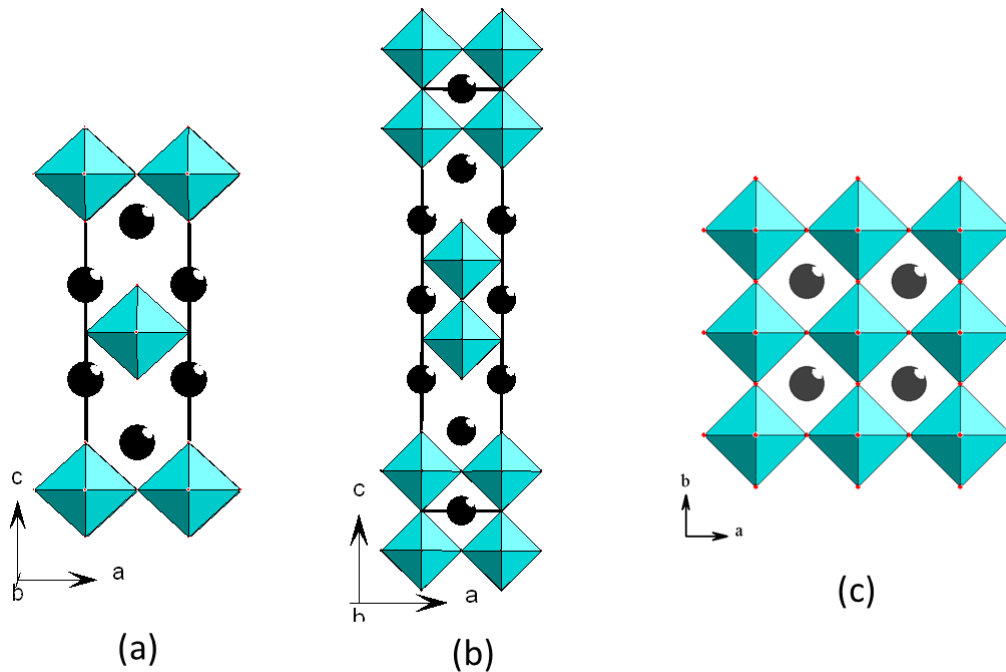


**Figura 1.6:** Fases estabilizadas en el sistema  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  (a)  $\text{SrCoO}_3$  (b)  $\text{SrCoO}_{2.5}$ .

Como en el caso del sistema  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ , el sistema  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  también presenta una gran flexibilidad para estabilizar fases con contenido de oxígeno variable. A título de ejemplo, la Figura 1.6 (b) se muestra la fase brownmellirita [22] de composición  $\text{SrCoO}_{2.5}$  [23] donde la variación de contenido de oxígeno conduce a la aparición de láminas de tetraedros  $[\text{CoO}_4]$  alternando con láminas de octaedros  $[\text{CoO}_6]$  a lo largo del eje b.

La elección del Sr para ocupar las posiciones A de la perovskita no solo ha permitido la síntesis de nuevas fases con contenido variable de oxígeno, sino también favorece la estabilidad de fases con vacantes catiónicas en las posiciones B de la perovskita  $\text{ABO}_3$ .

La creación de un 50% de vacantes catiónica en las posiciones Co de la estructura perovskita  $\text{SrCoO}_3$  conduce a la estabilización de una nueva fase de composición  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  [24] que constituye el termino  $n=1$  de la familia de perovskitas laminares  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$  conocida por el nombre de serie homologa de Ruddlesden-Popper (RP) [25]. Su estructura está formada por 1 bloque de la estructura perovskita cúbica formado por una lámina de octaedros que comparten vértices en el plano basal de la estructura (ab), que intercrece alternadamente con una capa SrO tipo NaCl a lo largo del eje c, eje del empaquetamiento de la estructura (Figura 1.7.a).



**Figura 1.7** Los modelos estructurales correspondientes (a)  $n=1$ , (b)  $n=2$  and (c)  $n=\infty$  miembros de la serie Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .

La capacidad de la perovskita cúbica ( $\text{ABO}_3$ ) y la estructura AO tipo NaCl de intercrecer de una forma ordenada y apilada a lo largo de la dirección  $[001]$ , conduce a la formación de

estructuras bidimensionales (2D) relacionadas con el tipo estructural perovskita, y que han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista estructural [26-29].

De forma general, el apilamiento de  $n$  capas de estructura tipo perovskita alternan con  $m$  capas de estructura tipo NaCl puede ser representado por la fórmula  $(\text{ABO}_3)_n(\text{AO})_m$ . Las estructuras que surgen de la serie con  $n$  variable y  $m = 1$  son las fases Ruddlesden-Popper  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  [25].

Otro ejemplo de estructuras donde bloques de 2 octaedros alternan con una capa NaCl puede ser la fase  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  [30] (Figura 1.7.b). Este compuesto forma el término  $n=2$  de la serie homóloga  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ , además va acompañado de vacantes en la red aniónica. Cabe destacar, que los términos con  $n$  mayor que 2 son más difíciles de estabilizar ya que estos requieren largos tiempos de síntesis.

La gran flexibilidad de las cobaltitas se ha discutido de forma resumida a lo largo de este capítulo. Desde el punto de vista estructural, se puede observar que estos materiales pueden estabilizar fases con distinta dimensionalidad que van de estructura monodimensionales (1D) donde los poliedros del catión Co pueden compartir caras, pasando por estructuras bidimensionales (2D) donde láminas de poliedros de Co pueden compartir aristas en el plano basal de la estructura adoptada hasta llegar a estructuras tridimensionales (3D) donde los poliedros de Co pueden compartir vértices en las 3 direcciones de la estructura. Esta flexibilidad estructural crea caminos de conducción que pueden ser tanto magnéticos como eléctricos y que pueden actuar a lo largo de una o varias dimensiones. Estos hechos hacen que las cobaltitas sean materiales muy atractivos para su aplicación en diversos campos de la química y/o física de los materiales.



### 1.2 Objetivos

El objetivo fundamental de este trabajo es la preparación, caracterización microestructural y estudio de las propiedades magnéticas y electroquímicas de óxidos derivados del  $\text{SrCoO}_3$ .

El  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  es un óxido con estructura derivada de la perovskita, que puede adoptar con facilidad vacantes aniónicas y/o vacantes catiónicas dando lugar a nuevos óxidos con diferentes comportamientos magnéticos, también pueden ser buenos conductores mixtos (electrónico e iónico), y que además pueden presentar propiedades catalíticas frente a la reducción de oxígeno. Dependiendo de las condiciones y métodos de síntesis, la cobaltita de estroncio puede presentar diferentes tipos estructurales [21-23-31]

Entre las diversas estructuras que adopta el compuesto  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , la estructura cubica muestra la mayor conductividad electrónica e iónica de oxígeno con un valor máximo reportado de conductividad eléctrica de  $\sim 160 \text{ S.cm}^{-1}$  a una temperatura de  $\sim 950^\circ\text{C}$  [32]. La conductividad iónica de oxígeno derivada de la fase cubica  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  tiene un valor de  $2.5 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$  [32], el cual es mayor en varios órdenes de magnitud comparado con el electrolito más común YSZ [33].

En base a estas propiedades, el  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ha sido propuesto como un potencial cátodo para pilas de combustible tipo SOFC. No obstante, este compuesto presenta una serie de limitaciones para este tipo de aplicaciones como son su alto coeficiente de expansión térmica y su reactividad frente a algunos de los electrolitos que se utilizan en este tipo de dispositivos.

Tomando como punto de partida las propiedades y limitaciones del  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , que constituye el termino  $n=\infty$  de la serie homologa  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ . Este trabajo se plantea como

objetivo general el estudio de la influencia que ejerce la sustitución parcial del estroncio por tierras raras como el Nd, Eu y también sustituir parcialmente el Co por otros elementos como el Mn y Fe. Además, comparar la influencia de esta sustitución entre diferentes miembros de la serie homologa  $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$  con  $n=1$  y  $2$ , puesto que la localización de vacantes de oxígenos o la existencia de oxígenos intersticiales en determinadas posiciones pueden favorecer la conductividad de los aniones.

Por último establecer las relaciones composición-estructura-propiedades que permitan proponer estos materiales para su uso como cátodos de pilas de combustible tipo SOFC.

### 1.3 Referencias

1. T, Barth, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **1925**, 8, 201-216
2. V.M. Goldschmidt “*Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*”, **1927**, VII, VIII, 28.
3. O. Muller, R. Roy. *The Mayor Ternary Structural Families*. Springer, **1974**.
4. J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys*, **1966**, 37(3), 1415-22.
5. A. N. Petrov, O. F. Kononchuk, A. V. Andreev, V. A. Cherepanov, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, **1995**, 80, 189 – 199.
6. G. Briceno, X.D. Xiang, H. Change, X. Sun, P.G. Schultz. *Science*, **1995**, 270, 273-274.
7. A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek. *Phys. Rev*, **2000**, B62, 166 –175.
8. G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin. *Phys. Rev*, **2005**, B72, 094404 (1–7).
9. Y G Shi, Y L Liu, H X Yang, C J Nie, R Jin, , J Q Li. *Phys. Rev*, **2004**, B70, 052502.
10. Y Takahashi, Y Gotoh, J Akimoto. *J. Solid State Chem.* (**2003**) 172, 22–26
11. J. J. Lander, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 148
12. H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada, and M. Koizume. *Acta Crystallogr. Sect.* **1977**, B33, 1299

13. A. J. Jacobson and J. L. Hutchison. *J. Solid State Chem.*, **1980**, 35, 334
14. K. Boulahya, M. Parras, J. M. González, U. Amador, J. L. Martínez, J. L. Martínez, V. Tissen and M. T. Fernandez-Diaz. *Phys. Rev.: Condens. Matter Mater Phys*, **2005**, B71, 144402.
15. U. Spitsbergen. *Acta Crystallogr*, **1960**, 13, 197
16. D. Munoz-Gil, D. Perez-Coll, J. Pena-Martinez and S. Garcia-Martin. *J. Power Sources*, **2014**, 263, 90-97.
17. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu. *Acta Mater*, **2008**, 56, 4876–4889.
18. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, a. Llobet, and M. a. G. Aranda. *Phys. Rev*, **2002**, B65 180405.
19. J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez. *Rev. Mex. Fis*, **2013**, 59 66–87.
20. J. Peña-Martínez, A. Tarancón, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, and P. Nuñez. *Fuel Cells*, **2008**, 5, 351–359.
21. R.H. Potze, G.A. Sawatzky, M. Abbate. *Phys. Rev.*, **1995**, B 51, 11501.
22. G Hentschel, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **1964**: 22–29.
23. C De la Calle, A Aguadero, J A Alonso, M T Fernández-Díaz. *Solid State Sciences*. **2008**, 10, 1924-1935,
24. T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki. *J. Phys. Chem. Solids*, **1988**, 49, 1403.

25. S.N. Ruddlesden, P. Popper. *Acta Cryst*, **1957**, 10, 538-539
26. M.A. Señarís-Rodríguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem*, **1995**, 118 (2), 323-336
27. C.N.R. Rao, O. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly, S. Nagabhushana. *J. Solid State Chem*, **1977**, 22 [3], 353-360
28. V.G. Bhide, D.S. Rajora, G.R. Rao, C.N.R. Rao. *Phys. Rev*, **1972**, B6 (3), 1021-1032
29. Y. Kaga, Y. Ohno, K. Tsukamoto, F. Uchiyama, M.J. Lain, T. Nakajima, T. Yanagisawa. *Solid State Ionics*, **1990**, 40-41 (Pt. 2), 1000-1002
30. Dann, S. E.; Weller, M. T. *J. Solid State Chem*, **1995**, 115, 499-507
31. C. K. Xie, Y. F. Nie, B. O. Wells, J. I. Budnick, W. A. Hines, and B. Dabrowski. *Appl. Phys. Lett*, **2011**, 99, 052503
32. Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu y C.S. Chen. *J. Solid State Chem*, **2006**, 179 362.
33. S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani y M. Kato. *J. Mater. Sci*, **1985**, 20 4593.

## *2. Técnicas experimentales*





### **2.1 Síntesis de los materiales**

Uno de los puntos más importantes en la realización de esta tesis es la síntesis de nuevos materiales. Por ello, hay que elegir el método más adecuado ya que existen varios métodos de síntesis de materiales como el método cerámico, sol-gel, solvothermal etc...

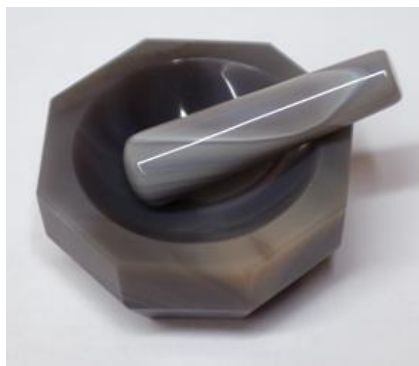
A lo largo de este trabajo se han utilizado diferentes vías para la obtención de nuevas fases puras.

#### **2.1.1 Método cerámico**

La ruta de estado sólido es un método de síntesis a altas temperaturas ( $> 1.200\text{ K}$ ), que consiste en la mezcla de los óxidos u otras sales de los metales involucrados mediante molienda, seguida de los tratamientos térmicos necesarios para dar lugar a la difusión obteniéndose el compuesto final. Debido a que la mezcla se produce a escala macroscópica, son necesarios temperaturas y tiempos de calentamiento muy elevados que permitan la difusión de los elementos químicos durante el proceso de reacción.

La ventaja que presenta este método es su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar nuevos óxidos mixtos como es por ejemplo el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los problemas que presenta el método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo energético.





*Figura 2.1. Mortero empleado en la molienda de los reactivos*

A pesar de las limitaciones de este método, las altas temperaturas empleadas garantizan que las reacciones en estado sólido ocurran en la mayoría de los casos dando lugar a las fases deseadas.

La elección de los reactivos ha sido de la manera siguiente; en el caso de los alcalinotérreos (estroncio), los compuestos de partida elegidos son los carbonatos, mientras que en el caso de los metales de transición y tierras raras se parte de sus óxidos más estables. Todos los reactivos utilizados son de una pureza elevada (99.99%). Los reactivos se mezclan y se homogenizan a mano en un mortero de ágata (ver Figura 2.1). La mezcla se compacta (en forma de pastilla), para favorecer el contacto entre los reactivos, y por tanto la nucleación del producto y la difusión de los iones durante la síntesis [1]. Esta última se ve favorecida y acelerada por el empleo de altas temperaturas de reacción. El proceso de síntesis depende de factores termodinámicos y cinéticos, por lo que además de las temperaturas de reacción adecuadas es necesario controlar las velocidades de enfriamiento (técnicas de templado o “quenching” o enfriamientos lentos) para la obtención de las fases pretendidas.

Para la obtención de compuestos homogéneos, las muestras se someten a tratamientos térmicos acumulativos tanto en aire como en atmósferas de gases controladas ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar

etc...), con una duración que puede ser variable, en general, entre las 12 y las 48 horas. Las temperaturas de los tratamientos térmicos se eligieron en función del sistema de estudio, como se expondrá a lo largo de cada capítulo.

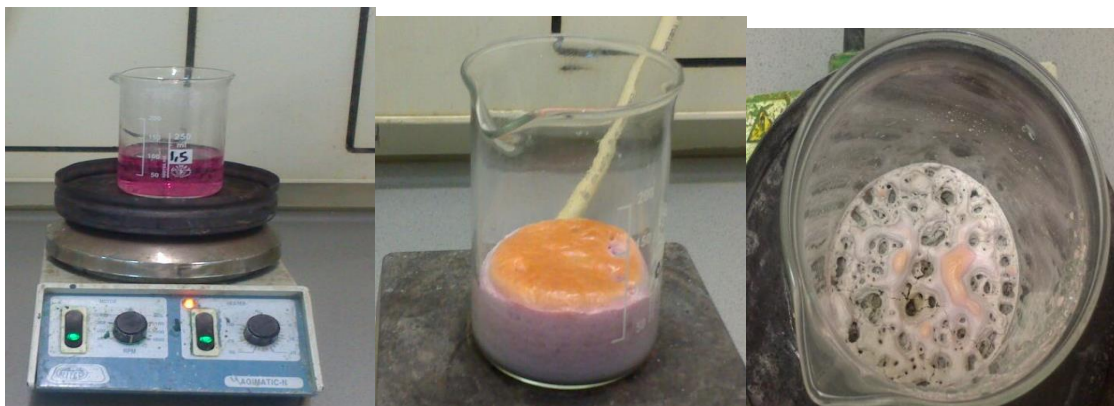
### **2.1.2 Método sol-gel**

Entre estos métodos encontramos la síntesis por vía húmeda que permite obtener precursores de composición homogénea a nivel atómico y trabajar a temperaturas muy bajas respecto a las utilizadas por el método cerámico. Uno de los métodos de preparación más adecuados es el proceso sol-gel que es una variante del método Pechini.

Este método se caracteriza por que en algunas de las etapas, los precursores se encuentran en estado sol y/o gel. Y es el punto de partida para muchos procesamiento de materiales cerámicos policristalinos.

Para la preparación de las muestras se han utilizado como productos de partida  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99%),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%) o  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) y ácido cítrico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (99,5%) además del  $\text{NH}_3$  concentrado para ajustar el pH a los valores adecuados. Se pesan cantidades estequiométricas de los nitratos, se llevan a un vaso de precipitados de 250 mL, y se disuelven en 100 mL de agua destilada, para obtener una disolución homogénea de los cationes deseados (sol), tomando una tonalidad rosa en la mayoría de los casos.

La disolución se calienta a temperaturas medias en una placa calefactora (90°C), y se adiciona una cucharada de ácido cítrico (~1g) (base orgánica del gel) al alcanzar la ebullición que se disuelve por agitación manteniendo la temperatura a 90°C.



*Figura 2.2. Formación del gel*

A medida que se evapora el disolvente, la disolución se vuelve más viscosa hasta formarse un gel que se lleva a la estufa a 100°C para evaporar por completo el disolvente. La masa obtenida se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino que se pre-calcina a 250°C en un horno tipo mufla para descomponer los nitratos, eliminar completamente la materia orgánica y formar los precursores metálicos. A continuación, este precursor se calcina a más altas temperaturas obteniéndose un polvo negro en la mayoría de los casos.



*Figura 2.3. Material obtenido tras las diferentes etapas correspondientes al método sol-gel.*

### **2.1.3 Método hidrotermal**

Con el nombre general de síntesis solvothermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”. La síntesis hidrotermal se refiere en general a reacciones heterogéneas, en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de esta síntesis es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se poder disolver o reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

Pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua generalmente en estas condiciones suele actuar como agente oxidante, liberando oxígeno, por lo que cabe esperar variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.

Por ejemplo, la preparación de la fase  $\text{SrNdCoO}_4$  se realiza empleando agua destilada como disolvente y KOH como agente precipitante en distintas molaridades. Los productos de partida utilizados en esta preparación son:  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . En un vaso de precipitados se mezclan las masas estequiométricas de los nitratos pesadas y 30 mL de agua destilada, obteniendo una disolución de una tonalidad rosada. A

continuación se adiciona la disolución de KOH hasta formar un precipitado morado, del que se verifica su carácter básico mediante papel indicador.

Si a la disolución de los reactivos (que presenta un  $\text{pH} = 5.5$ ) no se añade una disolución de KOH, no se obtiene precipitado, ambas mezclas se vierten en las autoclaves y se llevan a temperaturas de entre 150 y 180°C durante varias horas en la estufa.



*Figura 2.4. Imágenes que recogen las distintas etapas de la síntesis hidrotermal.*

Una vez enfriados los autoclaves, se observa que sólo se ha formado precipitado en el caso que se ha empleado medio básico. Éste se recupera mediante filtración a vacío y se seca a 100°C en la estufa. A continuación, el precipitado se muele y se trata térmicamente en un horno.

### ***2.1.4 Síntesis mediante alta presión***

La alta presión es una herramienta especialmente eficaz en la preparación de nuevos compuestos de baja estabilidad o de carácter metaestable. Los métodos de síntesis en condiciones de alta presión y temperatura dan lugar a la formación de nuevos compuestos cuya síntesis no es factible en condiciones convencionales. La presión es un parámetro termodinámico adicional a la composición y a la temperatura que provoca un fuerte

impacto en los materiales, pues bajo la acción de determinada presión los sólidos sufren importantes cambios en las propiedades físicas y químicas: conductividad eléctrica, absorción óptica, propiedades magnéticas, etc. A nivel atómico, la presión actúa acortando las distancias interatómicas, lo que implica un solapamiento orbital más efectivo entre los átomos vecinos, y la modificación de las interacciones entre ellos, como consecuencia, la energía de los niveles electrónicos y propiedades tales como la energía del gap, el coeficiente de absorción o el coeficiente elástico se ven modificadas. Los cambios estructurales y los cambios en las propiedades son normalmente reversibles, y los compuestos vuelven a adoptar su estructura original cuando se elimina la presión [2].

La síntesis en estas condiciones consiste en la aplicación de presión externa con el objetivo de transformar los reactivos en nuevas fases o nuevos materiales. Si además de aplicar alta presión, la reacción se lleva a cabo a alta temperatura, al enfriar bruscamente (quenching) bajo presión, las estructuras y las propiedades generalmente se conservan a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos con estructuras termodinámicamente metaestables pero cinéticamente estables que, en general, llevan asociadas propiedades interesantes como transiciones metal-aislante, superconductividad o magnetorresistencia.

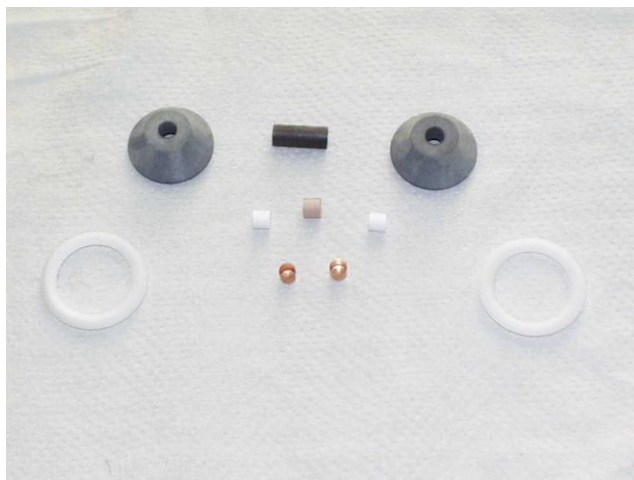
Cuando se prepara bajo condiciones ambientales los compuestos  $\text{Na}_2\text{MTeO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) cristalizan con la estructura de la ilmenita. Pero, si cambian las condiciones (temperatura y presión) del tratamiento, estos compuestos se cristalizan con estructura tipo perovskita, la cual corresponde a una de las estructuras de los óxidos ternarios más eficientemente empacada [3].





**Figura 2.5 Prensa tipo Belt (alta presión / alta temperatura) (“Belt type” Press). Laboratorio Complutense de Altas Presiones, Madrid (Spain, EU).**

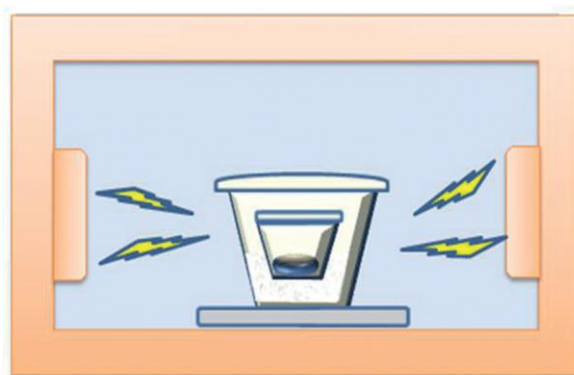
Para la síntesis de las muestras policristalinas mediante el método de alta presión, se utilizaron como productos de partida el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{SrCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). Se pesan cantidades estequiométricas de los reactivos y se mezclan y homogenizan mediante molienda en un mortero de ágata. La mezcla se compacta en cápsulas de oro para la síntesis de alta presión (Figura 2.6), a 2.6, que se llevó a cabo en un aparato tipo Belt (Figura 2.5). Hemos tratado de reducir la cantidad y el número de impurezas mediante la adición de un ligero exceso de  $\text{KClO}_3$  que no afecta a los compuestos preparados.



*Figura 2.6 la célula de alta presión de platino /oro.*

### ***2.1.5 Método asistido por microondas***

Son muchos los materiales con interesantes aplicaciones que se han sintetizado por el método de microondas en estado sólido en los últimos años. El procedimiento más frecuente consiste en mezclar los precursores con distinta concentración de carbono activo, compactarlos en una pastilla que se deposita en un crisol de porcelana e introducirlos en un microondas donde tiene lugar la reacción (Figura 2.7).



*Figura 2.7 Esquema del montaje seguido para una reacción asistida por microondas en estado sólido.*



Se utilizaron como productos de partida cantidades estequiométricas de nitratos e hidróxidos de metales.

### ***2.2 Caracterización estructural de los materiales***

Las estructuras cristalinas de todos los materiales objeto de este estudio se han determinado mediante las técnicas experimentales que se describen a continuación.

#### ***2.2.1 Difracción de rayos x de polvo (DRXP)***

El seguimiento de la evolución de la reacción y formación de las diferentes fases con los diferentes tratamientos térmicos se ha realizado mediante difracción de rayos X de polvo. Se utilizó un difractómetro Siemens D 5000 realizando barridos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y tiempo de conteo de 0.5 segundos por paso. Una vez sintetizados los compuestos homogéneos, los parámetros reticulares de la celda unidad de su estructura cristalina se han determinado a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción obtenidos empleando un difractómetro de polvo Bruker D8 equipado con un monocromador primario de germanio y un detector rápido LynxEye®, realizando barridos de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $120^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.017^\circ$  y tiempos de conteo de 15s.

El ajuste del perfil de los diagramas de difracción se realizó mediante el programa de cálculo FULLPROF [4], basado en un método de deconvolución que descompone los diagramas de difracción de rayos X en las reflexiones de Bragg y permite obtener los parámetros que definen la posición, intensidad y forma de cada reflexión.

### ***2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (SAED, HRTEM, STEM) y técnicas asociadas (EELS)***

#### ***Microscopía Electrónica***

La estructura y microestructura cristalinas de los materiales sintetizados se caracterizó mediante difracción de electrones de área de selección (SAED, Selected Area Electron Diffraction), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy), en el Centro de Nacional Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Los experimentos de SAED y HRTEM se realizaron en un microscopio electrónico con filamento de emisión de campo (FEG: Field Emission Gun) JEOL-3000F con voltaje de aceleración de 300 keV, resolución de 0.17 nm y una aberración esférica  $C_s = 0.6$  mm, con un goniómetro de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ) y un sistema para microanálisis XEDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) LINK ISIS 300.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se recogieron con una cámara CCD de multibarrido. El procesado de las imágenes se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan. Los experimentos de HAADF-STEM y BF-STEM (High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy y Bright Field- Scanning Transmission Electron Microscopy) se han realizado en un microscopio JEOL JEM ARM 200cF (voltaje de aceleración de 200 kV) con corrección de aberración en la lente condensadora y resolución punto a punto de 0.08 nm en modo STEM. Las imágenes de HAADF-STEM permiten una interpretación directa debido a que

la intensidad del contraste depende del número atómico de los átomos que forman la imagen [5]. Por tanto, las imágenes de HAADF-STEM, en combinación con los mapas de EELS, nos van a dar información directa de la colocación de los átomos en la estructura. Sin embargo, y como es de esperar debido a que el contraste es directamente proporcional al número atómico, cuando hay átomos pesados en la estructura cristalina, los átomos ligeros se visualizan con dificultad. Por el contrario, las imágenes en modo BF permiten visualizar los átomos pesados y ligeros simultáneamente [6- 7].

### **Procesado de imágenes**

El procesado de las imágenes se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan Inc. A partir de éste se han obtenido las transformadas de Fourier (FFT: Fast Fourier Transform) de las imágenes experimentales, así como el filtrado y eliminación de ruido de las mismas mediante la selección de los máximos de difracción de la FFT y la realización posterior de la transformada de Fourier inversa (IFFT).

### **Simulación de imágenes**

La interpretación de las imágenes de alta resolución se ha realizado con ayuda de imágenes simuladas obtenidas en un ordenador a partir de un determinado modelo estructural. Existen muchos programas para simular imágenes aunque prácticamente todos ellos derivan del SHRLI (Simulated High Resolution Lattice Image) desarrollado por M. O'Keefe. Con este programa se puede simular una imagen tras proporcionar una serie de parámetros referentes a la muestra (naturaleza, espesor y orientación) y al microscopio (coeficientes de aberración cromática y esférica, longitud de onda, variación de las

condiciones de focalización y radio de apertura del objetivo). Con estos parámetros se calcula:

Los factores de estructura del modelo estructural propuesto para un plano reticular recíproco perpendicular al eje de zona del cristal.

El potencial electrostático de la celda unidad en la dirección del haz.

Multiplica la celda unidad por n capas hasta alcanzar el espesor deseado.

Multiplica las amplitudes y las fases de los haces difractados por la función de transferencia del microscopio para unas condiciones experimentales dadas.

La inversa de la transformada de Fourier de este resultado constituye la imagen teórica simulada que si coincide con la experimental para unos valores determinados de espesor y foco, indica que los parámetros introducidos son correctos.

En este trabajo se ha utilizado el programa MacTempas (Mac TEM processing and simulation) que ha sido desarrollado sobre la base de la versión original del SHRLI.

### **Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS)**

Existen técnicas acopladas al microscopio electrónico que permiten el análisis composicional de regiones del cristal inferior a 10 nm de diámetro. Las técnicas empleadas en nuestro trabajo fueron:

Espectroscopía EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) [8]. Esta técnica nos ha permitido determinar el estado de oxidación medio de los cationes de Co presentes en los materiales.

El ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) de los bordes de ionización de la capa L de los metales de transición de óxidos presenta bandas (denominadas líneas blancas

(White-lines)) características de las transiciones entre orbitales 2p internos y orbitales d no ocupados [8]. La relación de intensidad de las bandas  $L_3/L_2$  es uno de los métodos que permite la determinación de los estados de oxidación del metal de transición en cuestión [9].

La determinación de los estados de oxidación medios del Co se ha realizado siguiendo el procedimiento propuesto por Schmid y Mader [10], que consiste en construir una gráfica que relaciona la relación de intensidad  $L_3/L_2$  con diferentes estados de oxidación del metal de transición en diferentes óxidos de dicho metal que se utilizan como patrones. El valor de la relación de intensidad  $L_3/L_2$  del metal de nuestro material, determinada a partir de espectros de al menos 10 cristales diferentes, se interpola en la gráfica de los óxidos patrón para así determinar el estado de oxidación del metal de transición de nuestro compuesto.

La adquisición de los espectros de pérdida de energía electrónica se llevó a cabo utilizando un espectrómetro ENFINA acoplado a un microscopio de transmisión JEOL 3000 FEG el cual opera a 300 kV. Los espectros se recolectaron tanto en modo difracción como imagen, con una energía de dispersión variable entre 0.1-0.5 eV/canal. El tiempo de adquisición varía entre 2–5 segundos, obteniéndose espectros con una resolución menor de 1.2 eV.

### ***2.3 Caracterización electroquímica de los materiales***

#### ***2.3.1 Espectroscopia de impedancia***

La espectroscopia de impedancia (EI) es una técnica utilizada en la caracterización eléctrica y dieléctrica de materiales con aplicaciones electroquímicas [11]. De toda la información que se puede obtener, destaca la relativa al transporte de carga, a la velocidad de las

reacciones electroquímicas, a la cinética de corrosión, a las propiedades dieléctricas, al estudio de efectos microestructurales y de composición, etc. Esta técnica consiste básicamente en aplicar un campo eléctrico a un material, realizando un barrido de frecuencias simultáneamente. Ese estímulo eléctrico interactúa con el sólido de dos maneras fundamentales: 1) causa reorientación de momentos eléctricos dipolares, 2) provoca el movimiento de especies cargadas.

Por definición, la impedancia es el cociente entre el voltaje aplicado durante la medida y la corriente que se genera:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}$$

$V(\omega, t) = V_o e^{i\omega t}$  donde  $V_o$  es la amplitud de la señal,  $\omega$  representa la frecuencia angular de oscilación de la misma y  $t$  es el tiempo. La corriente que circula por la muestra debido a la aplicación de dicho voltaje es  $I(\omega, t) = I_o e^{(i\omega t + \phi)}$  donde  $I_o$  representa la amplitud de la corriente y  $\phi$  el desfase de la corriente y el voltaje, este valor será igual a cero en el caso de que solo haya componente resistiva y no capacitiva, como es el caso de un metal.

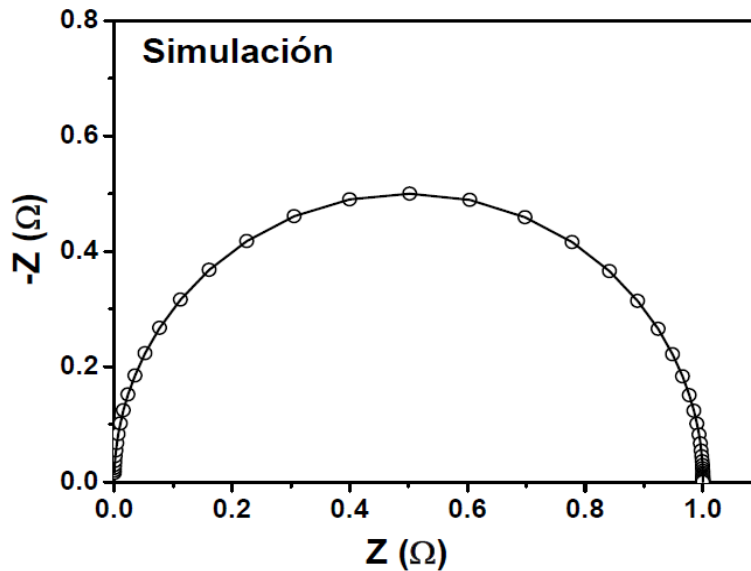
Debido a que el voltaje aplicado es una señal de corriente alterna, el resultado de la impedancia es un número complejo que depende de la frecuencia, y que puede ser expresado como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$

Los espectros de impedancia, también denominados espectros de Nyquist, reflejan el comportamiento global del material y permiten separar los diferentes procesos físicos que se producen a diferentes frecuencias. Estos diagramas de Nyquist se pueden interpretar con ayuda de modelos basados en circuitos equivalentes que se asociarán a los diferentes

procesos. Este método, ampliamente descrito por Macdonald [11], consiste en construir mediante el uso de elementos como condensadores (C), resistencias (R) e inductancias (L) un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental.

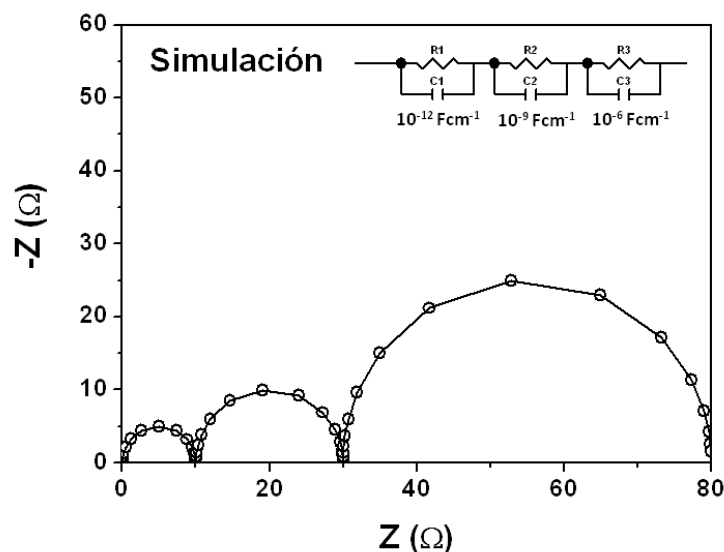
Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas, que corta al eje  $Z'$  en R (a bajas frecuencias), y en el origen (a altas frecuencias), tal como se muestra en la Figura 2.8.



*Figura 2.8 Representación de un diagrama de Nyquist correspondiente un circuito genérico RC.*

Por tanto, las contribuciones resistivas y capacitivas de cada uno de los procesos que se producen en paralelo, se corresponden con una circunferencia en una representación de un diagrama de Nyquist. Especialmente, la contribución capacitiva se muestra como un factor fundamental en la distinción de los procesos. Además, directamente del diagrama de Nyquist se puede obtener el valor de la resistencia del proceso a partir del valor de corte de la impedancia con el eje real del diagrama.

En la Figura 2.9 se muestra un diagrama Nyquist (simulación) junto con su correspondiente circuito equivalente. Se pueden observar los diferentes semicírculos correspondientes a los procesos que se están produciendo en el interior del grano, en el límite de grano y en el electrodo, respectivamente. En este caso se trataría de un electrodo no bloqueante al paso de los transportadores de carga.



*Figura 2.9 Diagrama de Nyquist correspondiente a tres circuitos en serie RC.*

En los diagramas de Nyquist experimentales no se obtienen semicírculos perfectos, se producen fenómenos de dispersión en los materiales que son dependientes de la frecuencia y por tanto, los condensadores empleados en los circuitos equivalentes son dependientes de la frecuencia.

### 2.3.2 Determinación resistencia de polarización catódica

En nuestro caso emplearemos las medidas EI utilizando celdas simétricas a diferentes temperaturas para determinar la resistencia de polarización catódica de los materiales en



estudio y evaluar los procesos resistivos y capacitivos que se están produciendo en los componentes de la pila en funcionamiento.

La resistencia de polarización catódica ( $R_p$ ), es la suma de las resistencias de todos los procesos que se producen en el cátodo. Cuando se emplea una celda simétrica, la resistencia de polarización medida corresponde a la suma de las resistencias de polarización de los dos electrodos investigados. Por tanto, el valor de de la  $R_p$  medida debe ser dividido por dos y multiplicado por la superficie de electrodo para obtener resistencia de área específica (ASR en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [12].

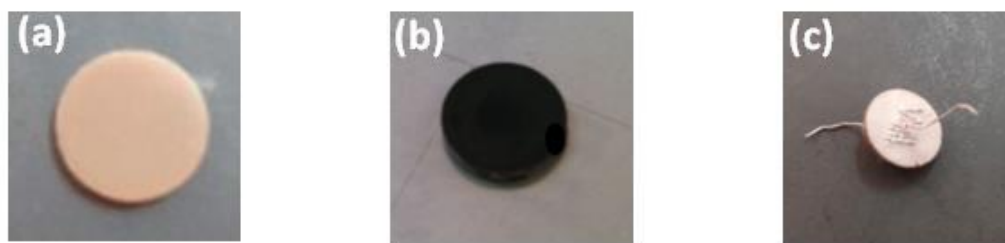
$$ASR = \frac{R_p \cdot A}{2}$$

Donde  $R_p$  es la resistencia catódica sin normalizar y A es el área geométrica del electrodo. Sin embargo, los espectros de impedancia se ajustaron mediante el software Zview [13].

### ***2.3.3 Preparación de celdas simétricas***

El electrolito de trabajo utilizado fue  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO). Se realizó un prensado uniaxial del polvo de CGO comercial (Fuel Cells Materials) a 250 MPa en pastillas con un diámetro de 10 mm. Las pastillas fueron sinterizadas a 1400 °C durante 12 horas con rampas de calentamiento y de enfriamiento de 2.5 °C/min. Se obtuvieron de esta forma pastillas con un diámetro de 8.6 mm aproximadamente y de 1.1 mm de espesor, consiguiendo densidades para todas las pastillas utilizadas mayores del 95%. Posteriormente, se depositó sobre ambas caras de la pastilla de CGO un “*slurry*” preparado con una mezcla formada por el material en estudio y el propio electrolito (CGO) en proporción 70:30 en peso y un compuesto orgánico comercial (Decoflux). La deposición del electrodo sobre el electrolito

se realizó de manera manual con la ayuda de un pincel. La temperatura de fijado fue de 900 °C durante 3 horas en aire con rampas de calentamiento/enfriamiento de 2.5 °C/min. Finalmente, se depositó el colector de corriente (pasta y malla de plata) a 600 °C durante 2 horas. En la Figura 2.10 se puede ver las diferentes etapas de preparación de una celda simétrica antes de realizar la medida.

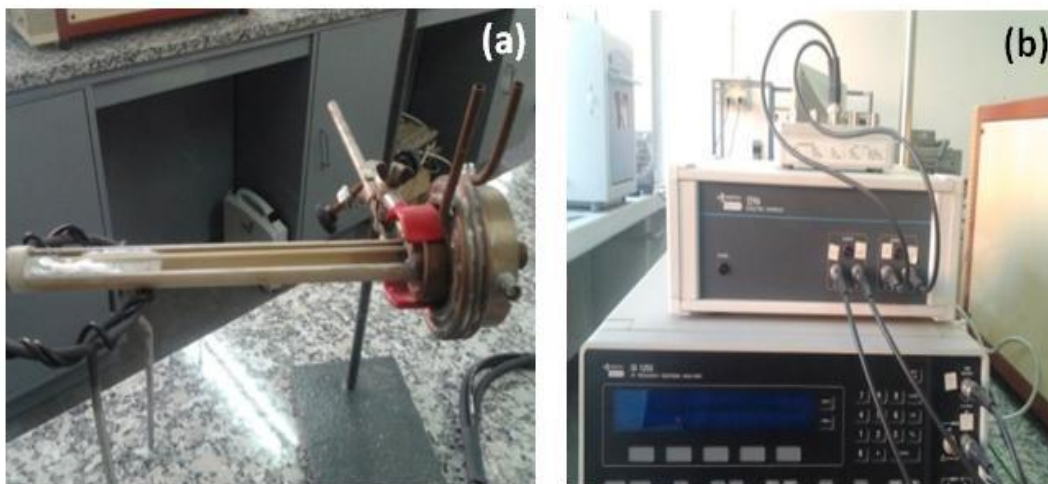


**Figura 2.10** Pastilla CGO densificada (a), CGO + electrodo (b), CGO + electrodo + colector de corriente (malla y pasta de Ag) (c).

Es necesario comprobar que la resistencia correspondiente al electrolito ( $R_s$ ) no se ve modificada por el efecto de los materiales propuestos como electrodos durante el proceso de medida. Para ello, es necesario realizar la caracterización eléctrica del CGO. La preparación de la muestra en este caso consiste en depositar Ag (pasta y malla) a ambos lados de una pastilla de CGO, que actuará tanto como cátodo como colector de corriente. Se determina la conductividad del CGO a diferentes temperaturas a partir de los diagramas de impedancia correspondientes.

Las medidas de impedancia se realizaron usando un analizador de impedancia Solartron 1255A con una interfase dieléctrica 1296. Las medidas se llevaron a cabo en aire con ciclos de calentamiento y enfriamiento entre 500 y 700 °C, en un intervalo de frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz y un voltaje de excitación de 50 mV. El proceso de control es automatizado a través de un PC que controla la temperatura del horno. El programa “*Impedance*

*software*” controla al analizador de impedancias y permite la adquisición de datos de manera automatizada. En la Figura 2.11 se muestra una fotografía de la celda experimental utilizada para realizar las medidas en condiciones atmosféricas de aire a la presión ambiental y el analizador de impedancias.



**Figura 2.11** (a) celda utilizada para realizar las medidas de impedancia compleja en condiciones atmosféricas ( $pO_2=0.21 \text{ atm}$ ) (b) analizador de impedancias.

### 2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es fundamental conocer la microestructura de las celdas tras realizar su caracterización electroquímica y comprobar que existe una buena adherencia entre cada uno de los componentes y que no se produce ningún tipo de defecto como puede ser la aparición de grietas o laminación. Para ello, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JM-6400 con una tensión de aceleración de 0.2 a 40 KV, con filamento de wolframio y una resolución de 35 Å a una distancia de trabajo de 8 mm y 35 KV. Este microscopio lleva

acoplado un analizador de EDS (Oxford Inca) que permiten hacer estudios de composición puntuales.

### **2.4 Caracterización magnética**

La caracterización magnética se ha llevado a cabo en un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la casa comercial Quantum Design, modelo MPMS-XL y en un sistema PPMS (Physical Property Measurement System).

La detección de flujo magnético se basa en la tecnología de la unión Josephson y permite la medida de campos magnéticos del orden de  $10^{-10}$  G. El elemento principal de este instrumento es un anillo superconductor con una o dos uniones débiles, y su funcionamiento está basado en dos efectos cuánticos, la cuantización del flujo magnético que atraviesa una espira superconductora y el efecto Josephson (B. D. Josephson, *Phys. Lett.* 1962, 1, 251.). El intervalo de temperaturas accesible es de 2 a 400 K y el campo magnético está generado por una bobina superconductora que crea un campo máximo de  $\pm 5 \times 10^4$  Oe.

El PPMS es un dispositivo que permite realizar mediciones automáticas eléctricas, térmicas y mecánicas en función de la temperatura y el campo magnético bajo un preciso control. El campo magnético puede variar hasta  $\pm 9 \times 10^4$  Oe y la temperatura entre 1.9 y 400 K.

La caracterización de los óxidos aislados se ha realizado a partir de la medida de la magnetización-dc y ac en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Para medir la magnetización-dc se realizaron dos tipos de medidas bajando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 2 K y los datos se tomaron al aumentar ésta. La

diferencia entre los dos tipos de medida radica en que en un caso se baja la temperatura sin campo magnético aplicado (ZFC, zero field cooled) y en el otro caso, la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo el mismo campo aplicado con el que posteriormente se efectúa la medida (FC, field cooled).

Medida de magnetización en función del campo magnético aplicado hasta un campo máximo de  $5 \times 10^4$  Oe (SQUID) ó  $9 \times 10^4$  Oe (PPMS) manteniendo la temperatura constante.

### ***2.5. Determinación del contenido de oxígeno de los materiales***

La determinación del contenido en oxígeno de los materiales se realizó empleando dos técnicas: valoración redox y análisis termogravimétrico (TGA) en nitrógeno.

#### ***2.5.1 Valoración redox con $K_2Cr_2O_7$***

Se llevaron a cabo siete experimentos paralelos para cada análisis. El método de valoración se basa en la preparación de una disolución ácida de la muestra y la posterior reducción de las especies con un agente reductor apropiado ( $Fe^{2+}$ ). Para evitar la oxidación de los elementos presentes en la disolución por el oxígeno atmosférico se pasará durante todo el proceso de valoración una corriente de gas argón (pureza  $\geq 99.999$ ).

La muestra se disuelve en 20 ml de HCl y posteriormente se añaden 60 ml de agua destilada y 5 ml de ácido fosfórico. Se consigue de esta forma la reducción de las especies (trivalentes y tetravalentes) y la formación de  $Fe^{3+}$  en cantidades estequiométricas. Los iones  $Fe^{2+}$  restantes se valoran con una disolución de  $K_2Cr_2O_7$   $5 \cdot 10^{-3} M$ . Como indicador se utilizó una disolución 0.01 M de sulfato de Fe (II) tris (5,6- dimetil-1,10-fenantrolina), el punto

final correspondiente a un cambio en la disolución de rojo a un color amarillo-verdoso se detecta visualmente [14].

### ***2.5.2 Análisis termogravimétrico***

El análisis termogravimétrico permite determinar el contenido en oxígeno y la estabilidad térmica de estos materiales. El proceso de reducción de los materiales bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> se consiste en determinar los oxígenos extra en los compuestos [15, 16]. Estos experimentos se llevaron a cabo en un “T.A. Instrument apparatus” (modelo SDT Q600) en el Departamento de Química Inorgánica I (Universidad Complutense de Madrid). Los óxidos se calentaron en un crisol de platino en nitrógeno a 80°C durante 30 minutos luego a 900°C con una rampa de 2.5 °C.min<sup>-1</sup>.

### ***2.6 Estabilidad térmica de los compuestos sintetizados***

La variación del contenido en oxígeno de los compuestos con la temperatura se ha estudiado mediante Análisis Termogravimétrico.

Estos experimentos se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyrus 1 TGA en el Departamento de Química Inorgánica I (Universidad Complutense de Madrid). Los óxidos se calentaron en un crisol de platino en atmosfera controlada, con una rampa de calentamiento-enfriamiento de 2.5 °C.min<sup>-1</sup> y una isoterma de 3 horas.

### 2.7 Referencias

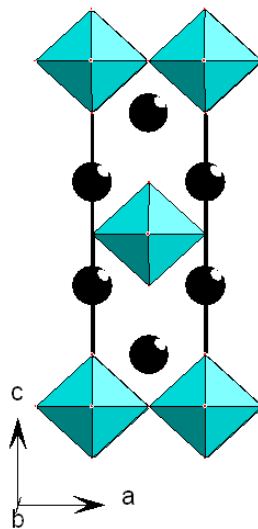
1. L. Smart, E. Moore, “*Química del Estado Sólido*” Addison Wesley Iberoamerica. **1992**.
2. J. Badding, J. Mengand, D. Plvani. *Chemistry of Materials*.**1998**, N.10, pp 2889-2894, 19.
3. J.-H. Park, J. B. Parise, P. M. Woodward, I. Lubomirsky and O. Stafsudd. *Journal of Materials Research*. **1999**, 14 ,08 , 3192-3195
4. J. Rodríguez-Carvajal. *Phys. Condens. Matter.*, **1993**, B192, 55–69.
5. R. Brydson, *Aberration-Corrected Anal. Transm. Electron Microsc.*, **2011**.
6. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y.Kondo. *Microanal*, **2009**, 15, 164-165.
7. S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara. *Appl. Phys. Lett*, **2009**, 95 10–13.
8. R. F. R. F. Egerton and T. Edition, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, **2011**.
9. H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, and G. Van Tendeloo. *Ultramicroscopy*, **2012**, 116 24–33.
10. H. K. Schmid and W. Mader. *Micron*, **2006**, 37, 426–432.
11. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. **2005**.
12. M. Sahibzada, S. J. Benson, R. A. Rudkin and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*. **1998**, 113–115 285–290.
13. D. Johnson, *ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c*, Scribner Associates, Inc., **2005**.

14. J. C. Pérez Flores, C. Ritter, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, F. García-Alvarado, and U. Amador. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 13195.
15. C. Rial, E. Morfin, M.A. Alario-Franco, U. Amador, N.H. Andersen. *Physica.C.* **1997**, 278, 122-134.
16. C. Rial, E. Arroyo, E. Morán, M.A. Alario-Franco, U. Amador, H. Ehrenberg, H. Fuess. *Physica.C.* **1999**, 319, 21–33.





### 3. $Sr_{2-x}Nd_xCo_{1-y}M_yO_4$ ( $M=Mn, Fe$ )





### $3.1\ Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$



En este capítulo presentamos la síntesis de nuevos óxidos en el sistema  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_4$ , materiales con estructura  $K_2NiF_4$  [1] que forman el miembro  $n=1$  de la serie homóloga  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $(ABO_3)_nAO$ ) conocida como serie de Ruddlesden–Popper [2,3]. Se procederá a la caracterización microestructural de los compuestos  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$ ,  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  y el estudio de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Así mismo, se evaluarán su utilización como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC de temperaturas intermedias [4-9]

### ***3.1 Síntesis y caracterización estructural***

#### ***3.1.1 Síntesis***

Los compuestos  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$ ,  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5, 1, 0.5$ ) han sido preparados mediante los métodos cerámico y sol-gel obteniéndose compuestos con mayor pureza por este último método. En la Tabla.3.1.1 se muestran las condiciones de síntesis, tiempos y temperaturas de tratamiento para cada una de las fases obtenidas.

Para la síntesis de las muestras policristalinas por el método sol-gel se utilizaron como productos de partida el  $Sr(NO_3)_2$  (99%),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99%),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99%), y ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  (99,5%) además del  $NH_3$  concentrado, para ajustar el pH a los valores adecuados. El precursor obtenido por el método sol-gel (explicado en capítulo 2) se calcina durante 12h a  $700^\circ C$  en un horno tipo mufla y el enfriamiento se realiza lentamente en atmósfera de aire.

**Tabla 3.1.1. Condiciones de síntesis de  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_4$ .**

$Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$	Tiempo	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Resultados
$Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$	4 días /3 horas	970/1200	Pura 100%
$SrNdCoO_{4\pm\delta}$	7 días	900	Pura 100%
$Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$	4 días	930	Pura 100%

Además de las fases recogidas en la Tabla, se llevó a cabo la preparación de la fase  $SrNdCoO_4$  por método hidrotermal y micro-onda, que no se llegó a estudiarse debido a la presencia de fases secundarias.

### 3.1.2 Difracción de rayos X

En la Figura 3.1.1 se muestra el refinamiento de los diagramas de difracción de Rayos X correspondientes a las tres muestras  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ),  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ).

Los parámetros estructurales finales obtenidos tras el refinamiento se muestran en la Tabla 3.1.2. En la Tabla 3.1.3 se muestran algunas distancias interatómicas seleccionadas.

Los resultados indican que se han obtenido compuestos puros y que todas ellas cristalizan con una simetría tetragonal con el grupo espacial  $I 4/mmm$  siendo isoestructurales con la fase  $Sr_2CoO_4$  [10]. En la Figura 3.1.2 se representa la estructura adoptada para estos 3 materiales.

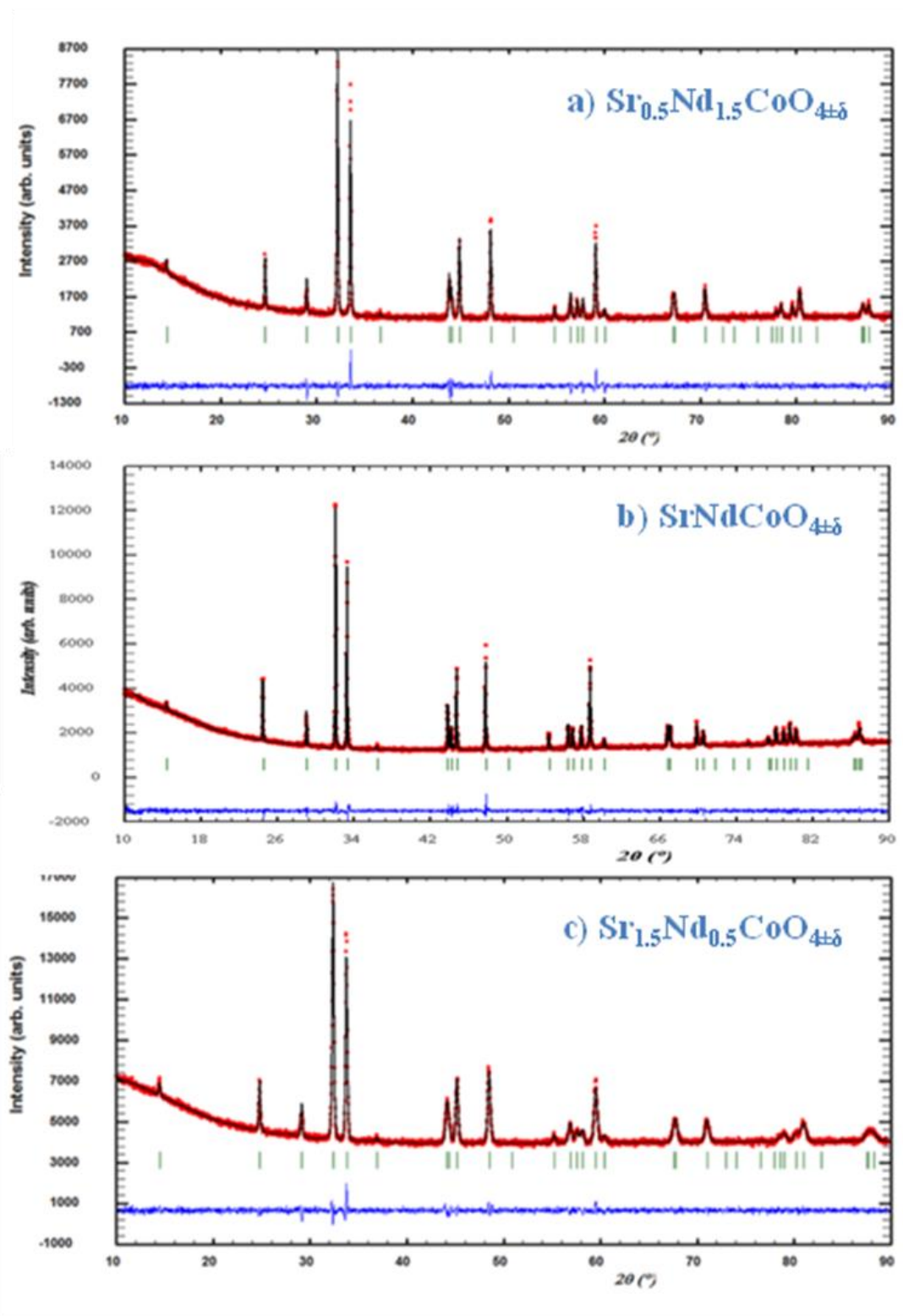


Figura 3.1.1 Ajuste del perfil de los diagramas de DRX para  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5, 1, 0.5$ ). Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales, la línea de color negro corresponde a los calculados la diferencia entre ambos se muestra en azul. Las barras verticales (verde) indican las posiciones de Bragg.



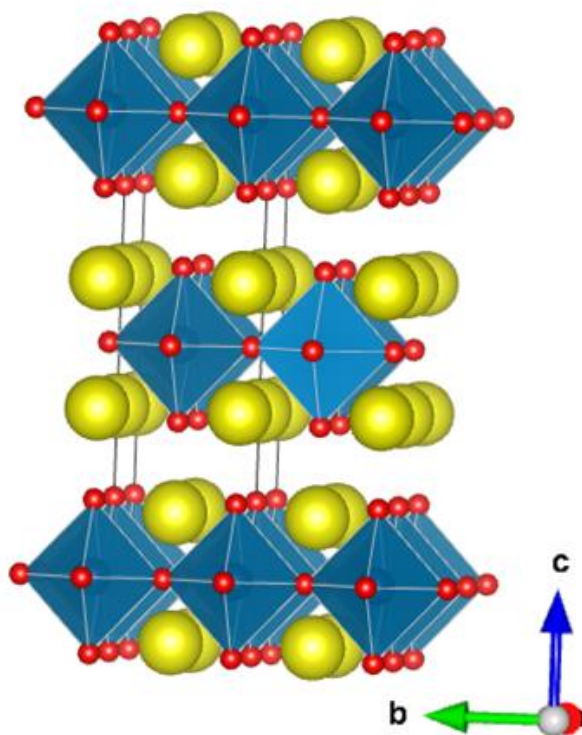


Figura 3.1.2 Representación esquemática de la estructura del compuesto  $SrNdCoO_4$ .

Tabla 3.1.2. Parámetros de red correspondiente a  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) obtenidas a partir de los datos de refinamiento de difracción de rayos X.

	$Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_4$	$SrNdCoO_4$	$Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_4$
<b>a (Å)</b>	3.80481(6)	3.7753(2)	3.78078(6)
<b>c (Å)</b>	12.2911(3)	12.3149(8)	12.4405(2)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	177.933(6)	175.52(2)	177.829(5)
	$Nd_3SrCo_2O_8$	$Nd_2Sr_2Co_2O_8$	$SrNd_3Co_2O_8$
<b>Nd/Sr posición 4e</b>			
<b>z</b>	0.3614(1)	0.3606(2)	0.35809(8)
<b>Occ. Nd/Sr</b>	0.750(1)/0.250(1)	0.500(2)/0.500(2)	0.250(1)/0.750(1)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.53(2)	0.44(2)	0.65(2)
<b>Co posición 2a</b>	0	0	0
<b>Occ.</b>	1.00	1.00	1.00
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.21(2)	0.13(1)	0.33(4)

<b>O(1) posición 4c</b>	0.5	0	0
<b>Occ.</b>	1.00(1)	1.00(2)	0.97(1)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.86(4)	0.84(4)	1.11(6)
<b>O(2) posición 4e</b>			
<b>z</b>	0.1702(6)	0.1651(2)	0.1623(5)
<b>Occ.</b>	1.00(2)	1.00(2)	0.99(2)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.86(4)	0.84(6)	1.11(6)

**Tabla 3.1.3: Información estructural Seleccionado para  $Nd_{2-x}Sr_xCoO_4$  ( $x=1, 2, 3$ ) obtenida a partir de los datos de PDRX. Los ángulos se expresan en grados y distancias en Å, una distorsión  $\Delta$  de los poliedros  $BO_n$  se da como  $\Delta = 1/n \sum_{j=1,n} \{(d_n - \langle d(B-O) \rangle) / \langle d(B-O) \rangle\}^2$ .**

	$Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_4$		$SrNdCoO_4$		$Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_4$	
<b>Nd/Sr</b>	O(1)	2.554(1) x 4	O(1)	2.552(1) x 4	O(1)	2.587(1) x 4
	O(2)	2.350(7)	O(2)	2.408(2)	O(2)	2.436(4)
	O(2)	2.718(2) x 4	O(2)	2.688(1) x 4	O(2)	2.685(1) x 4
<b>promedio Nd/Sr-O</b>		2.604(2)		2.596(1)		2.614(1)
<b>distorsión (Nd/Sr)O<sub>9</sub> × 10<sup>-4</sup></b>		20.79		12.75		8.98
<b>Co</b>	O(1)	1.902(4) x 4	O(1)	1.888(1) x 4	O(1)	1.890(1) x 4
	O(2)	2.092(6)	O(2)	2.033(2)	O(2)	2.019(5)
<b>promedio Co –O</b>		1.966(5)		1.936(2)		1.933(2)
<b>distorsión CoO<sub>6</sub> × 10<sup>-4</sup></b>		20.66		12.52		9.85
<b>BVS</b>		2.94(2)		3.15(2)		3.17(1)
<b>valoración</b>	<b>Nd<sub>3</sub>SrCo<sub>2</sub>O<sub>8.48</sub>(1)</b>		<b>Nd<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8.24</sub>(1)</b>		<b>SrNd<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7.88</sub>(4)</b>	
<b>Composición</b>	<b>Nd<sub>3</sub>SrCo<sub>2</sub>O<sub>8.54</sub> / TGA</b>		<b>Nd<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8.28</sub> / TGA</b>		<b>-</b>	

### 3.1.3 Determinación del contenido en oxígeno

El contenido en oxígeno de las tres fases,  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ),  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ) ha sido determinado mediante valoración redox y reducción termogravimétrica a 800 °C en  $N_2$ . En la Figura 3.1.3 se representan los ATG en  $N_2$  de tres óxidos del sistema  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_4$  y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.1.4. Es importante destacar que se realizaron al menos cinco experimentos en cada muestra. Mediante la valoración hemos determinado el estado de oxidación del Co para cada uno de los óxidos.

La Tabla 3.1.4. Valores de  $\delta$  de  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$ .

<i>Composición</i> $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$	$\delta$ <i>Reducción ATG</i>	$\delta$ <i>Valoración redox</i>	<i>Estados de oxidación Co</i> <i>Valoración</i>
$Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$	+0.26	+0.22	2.94
$SrNdCoO_{4\pm\delta}$	+0.14	+0.12	3.16
$Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$	-	-0.12	3.38

El proceso de reducción de este tipo de materiales consiste en la eliminación del oxígeno extra en la muestra [11].

La continua pérdida de peso hasta la aparición de un “plateau” final se puede relacionar con la pérdida del contenido de oxígeno extra, después de la aparición de un “plateau” empieza la descomposición del óxido (ver Figura 3.1.3).

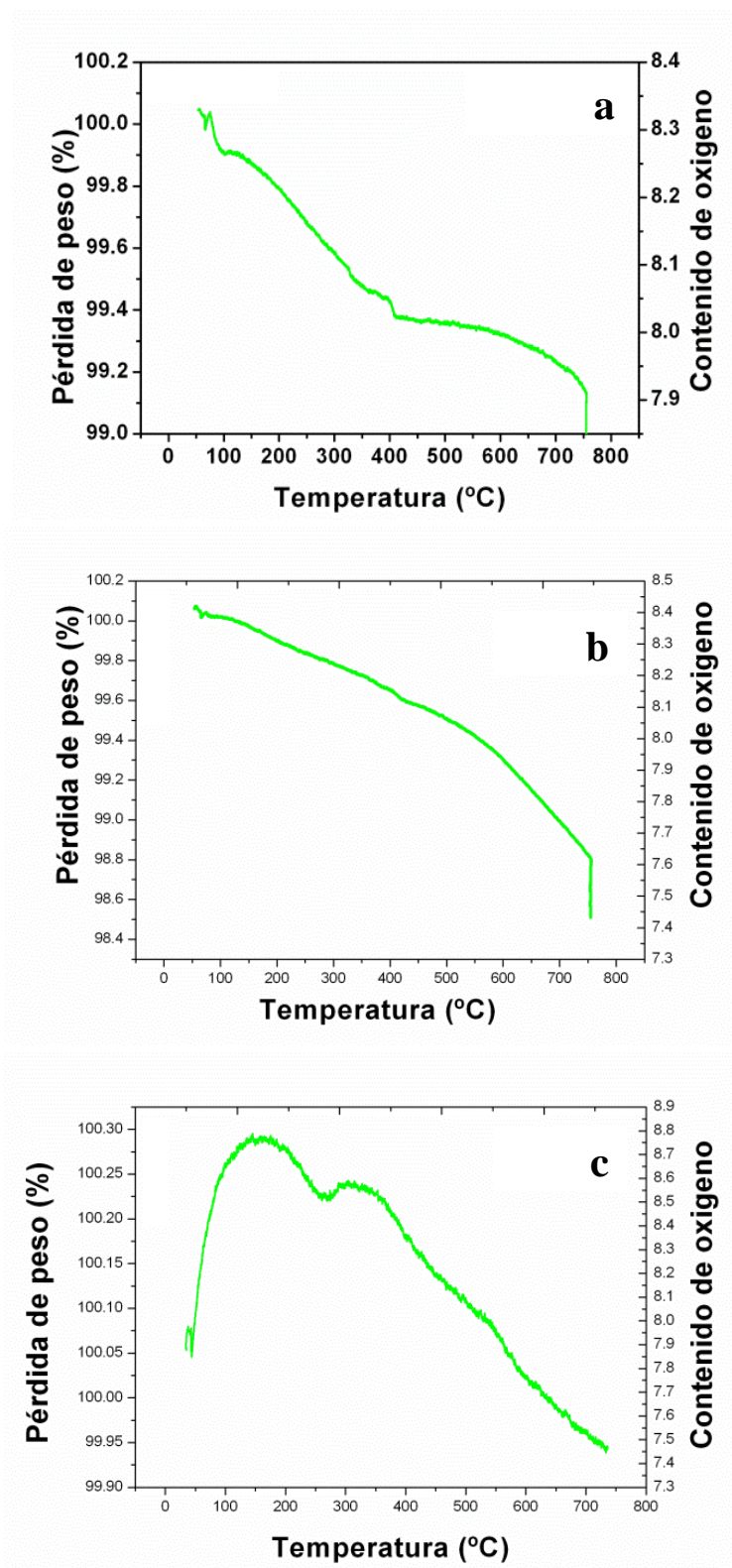


Figura 3.1.3 Curvas ATG en  $N_2$  para  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  (a),  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  (b) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  (c).

En las muestras  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$ ,  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x= 1.5$  y  $x= 1$ ) no se detectan vacantes que se producen en la sub-estructura de aniones, además la base de las cantidades significativas del Co -BVS indica que hay probabilidad de la existencia de oxígenos intersticiales y según lo propuesto por las fórmulas químicas que se muestran en la Tabla 3.1.3. Por el contrario, para la muestra  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x= 0.5$ ) tanto Co-BVS como la composición refinada revelan la existencia de significativas vacantes de oxígeno, que se encuentra en los posiciones O (1), es decir, en el plano basal de los octaedros  $CoO_6$ .

### ***3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución***

La microscopia electrónica es una técnica que nos permite estudiar la estructura de los materiales a nivel atómico. En nuestro caso, resulta útil para estudiar el orden-desorden que puede existir entre el Sr y el Nd en estos materiales y confirmar la estructura cristalina adoptada.

La Figura 3.1.4 muestra las imágenes de HRTEM a lo largo del eje de zona [001], [010] y [-110], respectivamente. Todas las reflexiones pueden ser indexadas para la red tetragonal primitiva determinada por difracción de rayos X ( $a = 3.8 \text{ \AA}$  y  $c = 12.3 \text{ \AA}$ ). Por otra parte, las condiciones de reflexión observadas confirman las simetrías obtenidas a partir de esa técnica.

La imagen HRTEM del cristal correspondiente a la fase  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  a lo largo del eje de zona [001] (Figura 3.1.4.a) muestra un material aparentemente bien ordenado que presenta unas distancias de  $3.8 \text{ \AA}$  y  $3.8 \text{ \AA}$ , correspondientes a  $d_{100}$  y  $d_{010}$ , respectivamente.

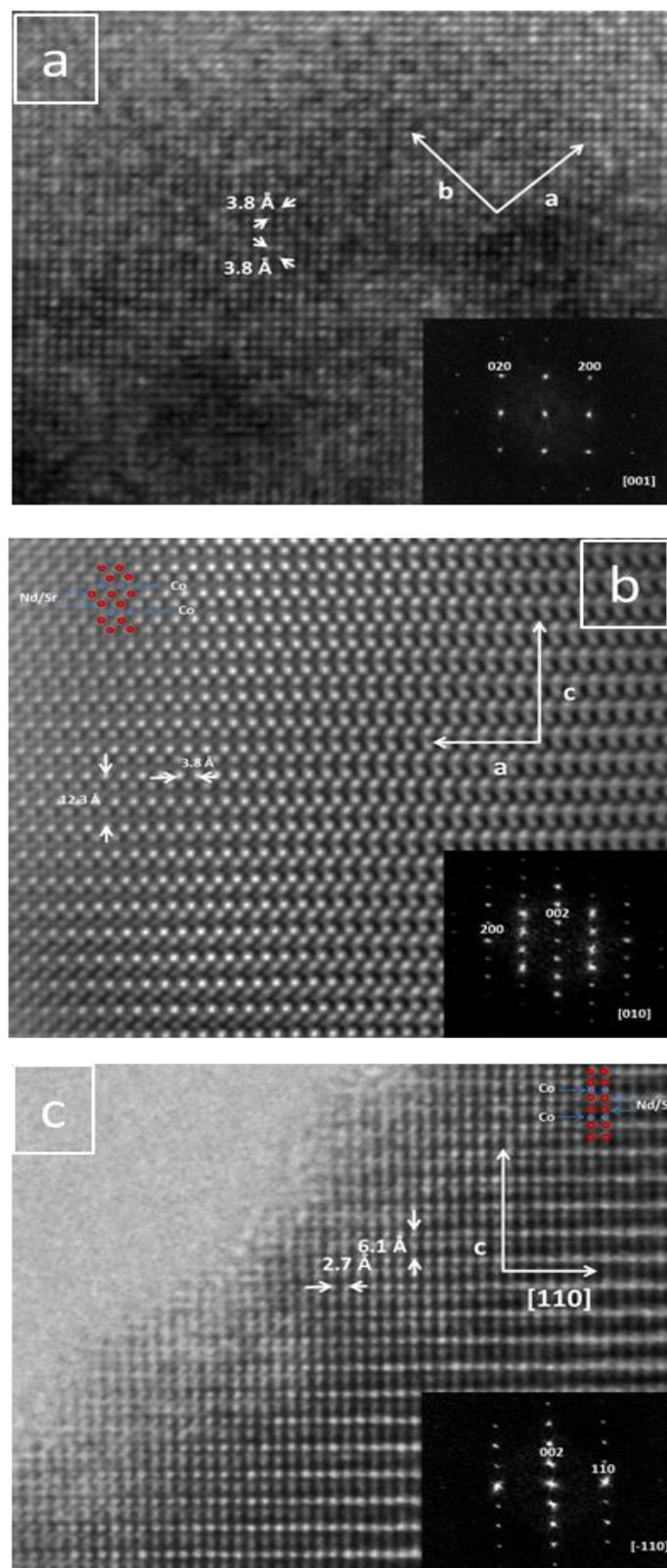
La imagen HRTEM correspondiente a la fase  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  a lo largo del eje de zona [010] (Figura 3.1.4.b), también muestra un material aparentemente bien ordenado con distancias

de 3.8 Å y 12.3 Å, correspondiente a  $d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. La variación de contraste en esta imagen corresponde a dos capas con puntos brillantes marcados en color rojo, que puede estar asociada a los átomos de Sr/Nd de los bloques de NaCl. Estas capas están separadas por una capa con puntos de menor intensidad que están marcados con color azul, que corresponden a átomos de Co de los bloques perovskita.

No parece que haya evidencia de la existencia de micro-dominios, no se observaron efectos adicionales, ni dispersión difusa que podrían ser una señal de orden adicional en los diagramas de difracción correspondientes a las transformadas de Fourier de las imágenes HRTEM, (Figuras 3.1.4.a y 3.1.4.b insertadas).

La imagen HRTEM correspondiente a la fase  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  a lo largo del eje de zona [-110] (Figura 3.1.4.c) muestra un material bien ordenado con distancias de 2.7Å y 6.1Å, correspondientes a  $d_{110}$  y  $d_{002}$ , respectivamente. A lo largo de la imagen se realizó la transformada de Fourier (Figura 3.1.4.c insertada) buscando la presencia de diferentes dominios que podrían indicar la existencia de ordenes adicionales o intercrecimientos de otros miembros de la serie Ruddlesden-Popper. Sin embargo, todo el cristal aparece homogéneo y no se observó ningún orden adicional.

El resultado del estudio por microscopia electrónica de la fase  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  muestra una variación de contraste característica y común en los óxidos con estructura tetragonal miembros ( $n=1$ ) de la serie Ruddlesden-Popper como se ha observado en el sistema  $Sr_{n+1}(Co_{0.5}Ta_{0.5})_nO_{3n+1}$  [3, 12].



**Figura 3.1.4** Imágenes HRTEM lo largo del eje de zona (a) [001], (b) [010] y (c) [-110], de  $\text{SrNdCoO}_4$ . FFT correspondiente insertada y la imagen simulada (Nd / Sr los rojos y Co color azul).

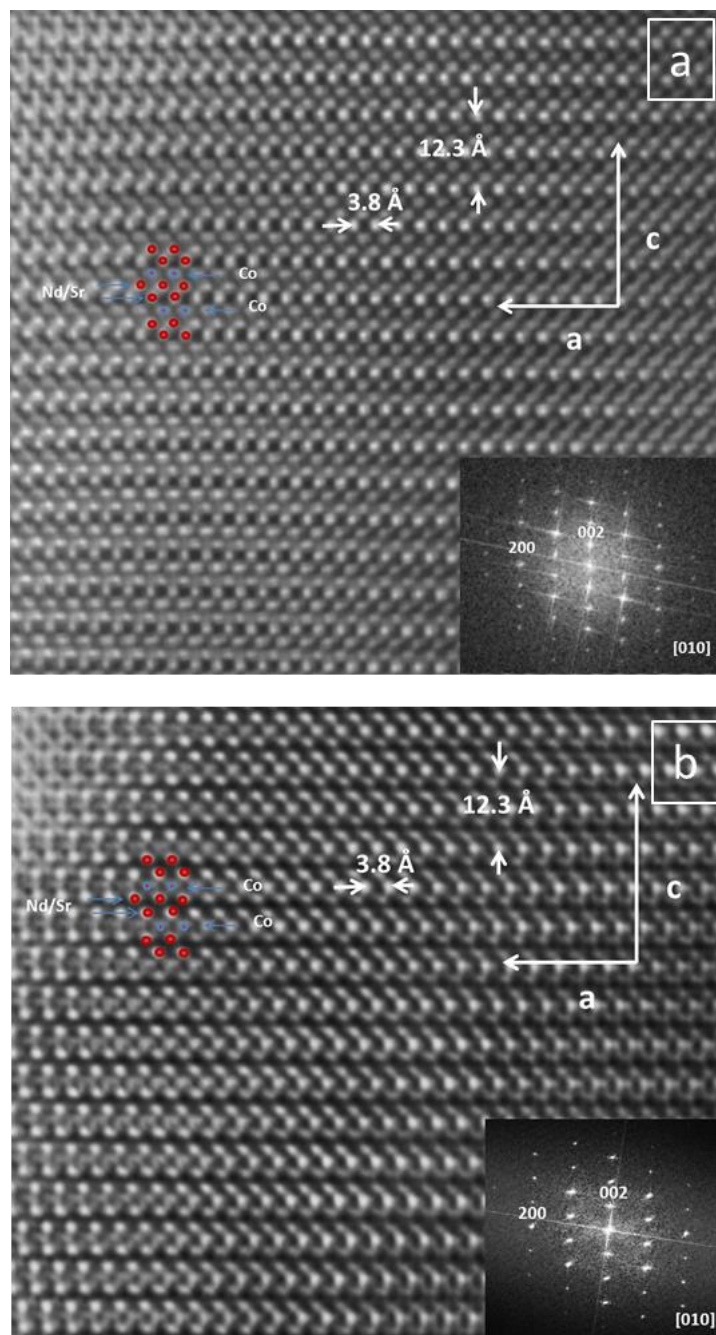


Los compuestos del  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ) también se han estudiado por HRTEM para confirmar las estructuras determinadas por difracción de rayos X, además elucidar la existencia de cambios estructurales y/o los ordenamientos catiónicos entre los átomos de Sr/Nd.

La imagen de HRTEM tomada a lo largo del eje de zona [010] (Figura 3.1.5.a) pertenece a  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ), muestra aparentemente un material bien ordenado con distancias de 3.8 Å y 12.3 Å, correspondiente a  $d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. Se observa una variación de contraste que corresponde a dos puntos brillantes alternando con uno menos brillante, que pueden asociarse a los átomos de Sr/Nd alternando con átomos de Co a lo largo del eje de la zona [010] como se muestra en el modelo presentado en la Figura 3.1.5.a. Dicha variación de contraste es característica de óxidos con estructura  $n=1$  de la serie Ruddlesden-Popper como hemos visto en el caso de la fase  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  previamente estudiada.

Para buscar la existencia de diferentes dominios que podrían indicar la presencia de orden entre los átomos de Nd y Sr, se ha realizado la transformada de Fourier a lo largo de todo el cristal (Figura 3.1.5.a), sin embargo todo el cristal aparece homogéneo y no se observó ningún orden adicional.





**Figura 3.1.5** Imágenes HRTEM lo largo del eje de zona [010] de  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_4$  ( $x = 0.5$ ) (b). FFT correspondiente insertada y la Imagen simulada (Nd / Sr los rojos y Co color azul).

La imagen de HRTEM correspondiente a la fase  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ) tomada a lo largo del eje de zona [010] (Figura 3.1.5.b) muestra un material aparentemente bien ordenado con distancias de 3.8 Å y 12.3 Å, correspondiente a  $d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente.

Se observa una variación de contraste que corresponde a dos puntos brillantes alternando con uno menos brillante, que pueden asociarse a los átomos de Sr/Nd alternando con átomos de Co a lo largo del eje de la zona [010] como se muestra en el modelo presentado en la Figura 3.1.5.b.

Para cada compuesto del sistema  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$ , se han estudiado varios cristales no se han observado fases secundarias.

El conjunto de los resultados obtenidos por microscopia electrónica de los materiales  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$ ,  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  concuerdan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X y la alta homogeneidad de las muestras. Desde el punto de vista estructural todos los materiales muestran una red tetragonal con estructura tipo  $K_2NiF_4$  [1-3, 10]. No se ha observado ningún tipo de orden adicional ya sea por distorsiones estructurales u órdenes catiónicos sobre todo entre átomos de Sr y Nd. Este tipo estructural se puede describir como capas de octaedros  $[CoO_6]$  infinitas que comparten vértices, situados perpendicularmente al eje c y separados por láminas de átomos de Nd/Sr-O de tipo NaCl (Figura 3.1.2).

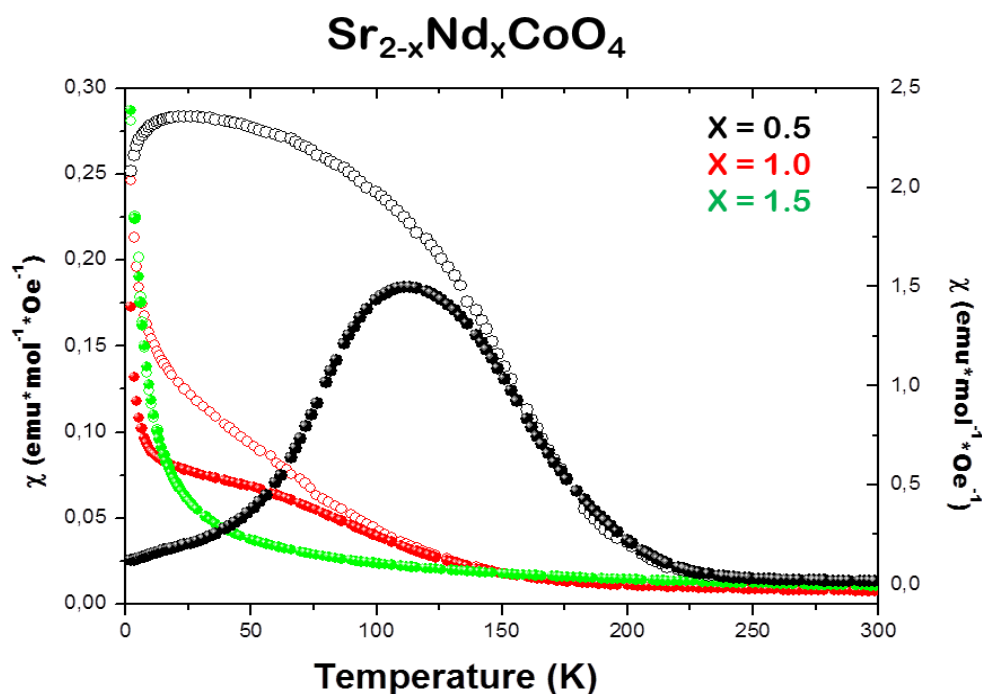
En la búsqueda de aplicaciones para estos materiales se ha realizado el estudio de sus propiedades magnéticas y electroquímicas.

### **3.1.5 Caracterización magnética**

La variación de la relación Sr/Nd en la serie  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$  va acompañada de una variación de las interacciones magnéticas Nd-Nd además de una variación del estado de oxidación de los átomos de Co que pueden dar lugar a un comportamiento variable según la

composición. Por ello, se ha realizado el estudio de las propiedades magnéticas en esta serie de compuestos.

En la Figura 3.1.6 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC en función de la temperatura de 2 K a 300 K para las muestras  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ),  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ) que han sido medidas en un campo magnético de 0.1 Tesla. Se observan tres comportamientos magnéticos diferentes al variar la relación Nd/Sr ( $x$ ).



**Figura 3.1.6** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $X=0.5$ ),  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $X=1$ ) y  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $X=1.5$ ), con un Campo magnético aplicado de 1 kOe. (ZFC (○) FC (●)).

La muestra  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ) presenta un comportamiento paramagnético con un momento magnético total dependiente de la contribución de los átomos magnéticos Co y Nd.

Para la muestra  $\text{SrNdCoO}_{4\pm\delta}$  con  $x=1$ , ambas curvas ZFC y FC muestran un comportamiento paramagnético desde la temperatura ambiente hasta 163 K a partir de la cual se observa un fenómeno ferromagnético magnético débil en comparación con la muestra  $x=0.5$ . Esta transición también se refleja en los ciclos de histéresis realizados para esta muestra entre las temperaturas 2 K y 200 K que se muestran en la Figura 3.1.7.a.

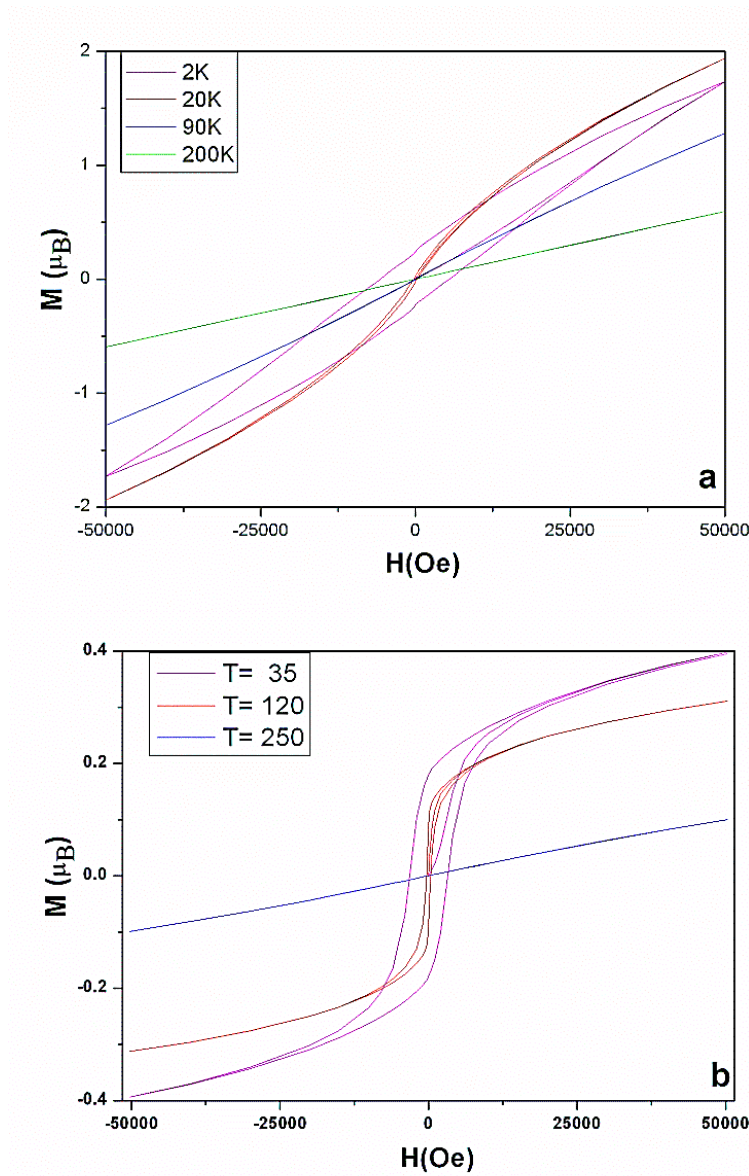


Figura 3.1.7 Magnetización correspondiente a las muestras,  $\text{SrNdCoO}_{4\pm\delta}$  (a) y  $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_{4\pm\delta}$  (b).

La muestra  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.5$ ) presenta una transición del comportamiento paramagnético al comportamiento ferromagnético a una temperatura de Curie  $T_C=199$  K. Esta transición también queda reflejada en los ciclos de histéresis realizados para esta muestra para temperaturas entre 35 K y 250 K (Figura 3.1.7.b).

Para la muestra con composición  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x=1.5$ ) la variación de la susceptibilidad frente a la temperatura indica un comportamiento paramagnético (Figura 3.1.6) que puede explicarse por la presencia de  $Co^{3+}$ . Este estado de oxidación concuerda con los resultados obtenidos por el método ATG ( $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4.26}$ ) y también por el proceso de valoración redox con  $K_2Cr_2O_7$ .

En el caso de la muestra  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x=1$ ) presenta un comportamiento paramagnético para valores de temperatura superiores a  $\sim 168$  K donde empieza a aparecer un fenómeno que puede ser interpretado como comportamiento ferromagnético. Por debajo de esta temperatura, la curva de susceptibilidad ZFC muestra un hombro a  $\sim 84$  K, y a continuación, aumenta de forma continua debido a la presencia de  $Nd^{3+}$ . En la Figura 3.1.8.a se muestra (insertada) la variación de la susceptibilidad magnética por temperatura ( $\chi.T$ ) en función de la temperatura (T), se indica la temperatura de transición  $\sim 168$  K por debajo de la cual aparece el comportamiento ferromagnético que puede ser debido a las interacciones bidimensionales e intralaminas  $Co^{3+}-O-Co^{4+}$ . Por otro lado los ciclos de histéresis manifiestan que este fenómeno es débil (Figura 3.1.7.a).

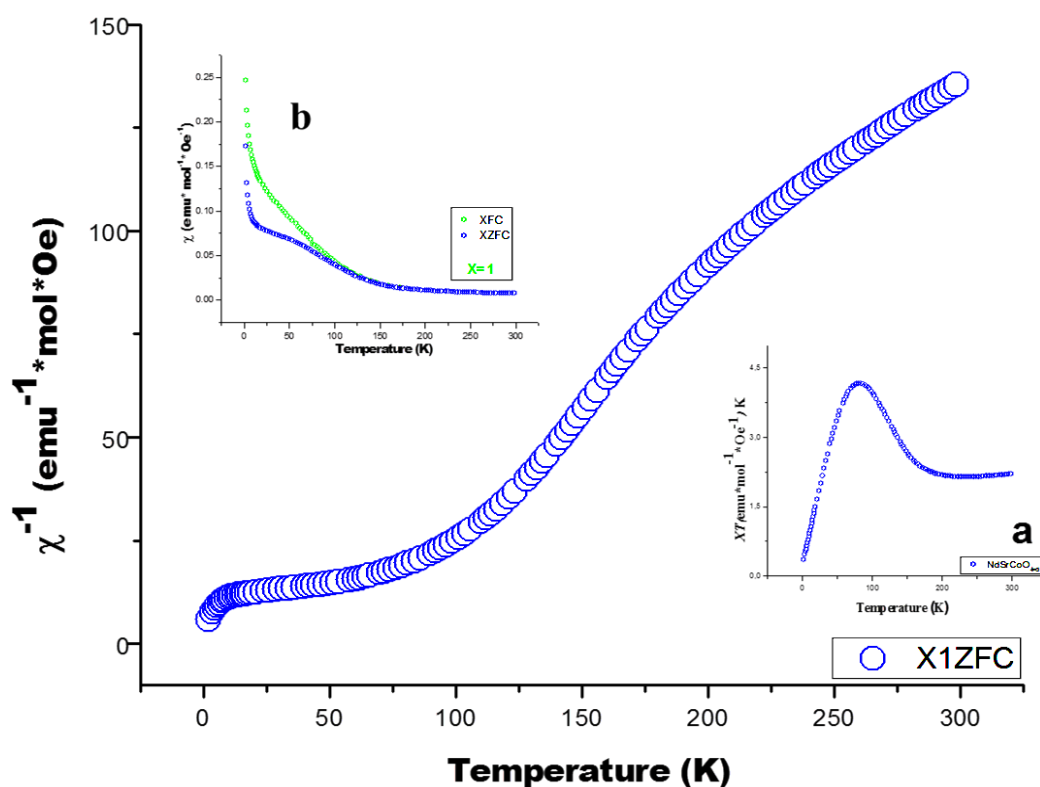


Figura 3.1.8 Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el óxido  $SrNdCoO_4$  ( $x=1$ ) para un campo magnético aplicado de 1kOe. Se muestra además, la gráfica  $\chi T$  vs.  $T$  (a), la Susceptibilidad magnética en función de la temperatura (b).

El diagrama de  $\chi^{-1}$  en función de la  $T$  para la muestra  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x=1$ ) se presenta en la Figura 3.1.8. Ajustando los datos a la ley CW se ha obtenido un valor de  $\theta$  y  $C$  de -27.8 K y 2.43 emu K mol<sup>-1</sup> Oe<sup>-1</sup>, respectivamente, para un rango de temperatura de 230 - 300 K que es el que ofrece el mejor ajuste.

Se ha obtenido para esta muestra un momento magnético experimental  $\mu_{exp} = 4,19 \mu_B$ , calculado a partir de la ecuación  $\mu = \sqrt{8C}$ . Según los resultados obtenidos por análisis ATG y la valoración, el cobalto en este caso presenta un estado de oxidación ( $Co^{+3.16}$ ), que correspondería a una relación  $Co^{4+}:Co^{3+}$  de 16:84. El momento magnético del  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$

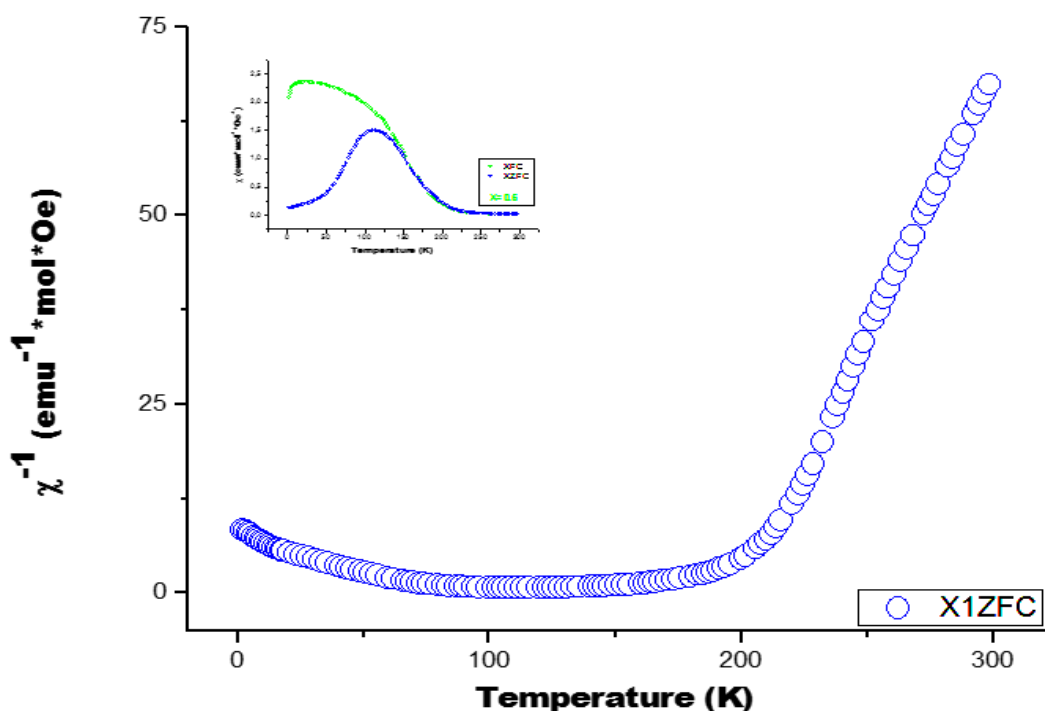
para las tres configuraciones posibles tanto para el Co<sup>3+</sup> alto espín ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{3+}\text{HS} = 4.90 \mu_B$ ), bajo spin ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{3+}\text{LS} = 0$ ) y espín intermedio ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{3+}\text{IS} = 2.83 \mu_B$ ), y para el Co<sup>4+</sup> alto espín ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{4+}\text{HS} = 5.9 \mu_B$ ), bajo spin ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{4+}\text{LS} = 1.7 \mu_B$ ) y espín intermedio ( $t_{2g}^4 e_g^1$ ,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Co}^{4+}\text{IS} = 2.83 \mu_B$ ).

Podemos decir por lo tanto, que el compuesto SrNdCoO<sub>4±δ</sub> presenta dos tipos de Co: Co<sup>3+</sup> (IS) y Co<sup>4+</sup> (LS). Este hecho, puede explicar el fenómeno ferromagnético que aparece a valores de temperatura inferiores a 163 K y que puede relacionarse con la presencia de interacciones intralaminas Co<sup>3+</sup> (IS) - O - Co<sup>4+</sup> (LS).

La fase Sr<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>CoO<sub>4±δ</sub> es paramagnética para valores de temperatura superiores a ~199 K y para valores inferiores se observa el fenómeno ferromagnético hasta alcanzar el máximo a 120 K. La presencia de este comportamiento FM en comparación con las otras muestras puede ser debido presumiblemente al aumento del contenido de Sr que va acompañado de un aumento de la presencia del Co en estado de oxidación 4+ como se ilustra en la Figura 3.1.6. Además, las curvas ZFC y FC siguen siendo coincidentes hasta ~ 150 K.

En la Figura 3.1.9 se muestra la inversa de la susceptibilidad para la muestra Sr<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>CoO<sub>4±δ</sub> (x = 0.5) que puede ajustarse a la ley de CW  $\chi(T) = C / (T - \theta)$ . El mejor ajuste de los datos se obtiene para el rango de temperatura 250 - 300 K, C = 1.46 emu K mol<sup>-1</sup> Oe<sup>-1</sup> y  $\theta = 198.8$  K, el valor de  $\theta$  indica un comportamiento FM. El momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  experimental se calcula a partir de  $\mu_{\text{exp}} = \sqrt{8C}$  siguiendo la ley de Curie Wiess y presenta un valor  $\mu_{\text{exp}} = 3.41 \mu_B$ . Según los resultados del ATG y la

valoración el cobalto en este caso muestra un estado de oxidación de 3.38 (62%  $Co^{3+}$  y 38%  $Co^{4+}$ ).



*Figura 3.1.9 Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $X=0.5$ ) para un campo magnético aplicado de 1 kOe. Se muestra insertada, la Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.*

En el compuesto  $Sr_2CoO_4$  el  $Co^{4+}$  está en estado de espín intermedio  $\mu_{eff}/Co^{4+} = 3.87 \mu_B$  [11]. Como el  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  tienen tres configuraciones posibles, el momento magnético más adecuado para la muestra  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.5$ ) con un estado de oxidación 3+ para el cobalto, sería de  $(\mu_{eff}/Co^{3+} LS = 0 \mu_B$  o  $\mu_{eff}/Co^{3+} IS = 2.82 \mu_B)$ .

El momento magnético del cobalto una vez suprimido el momento magnético del Nd tiene un valor  $\mu_{Co} = ((3.41)^2 - 0.5 \times (3.62)^2)^{1/2} = 2.25 \mu_B$ , que está próximo al correspondiente a



los estados de Cobalto ( $Co^{3+}$  LS y  $Co^{4+}$  IS). El resultado también se puede comparar con el obtenido tras el cálculo suponiendo que  $Co^{3+}$  como el  $Co^{4+}$  en el estado de espín (LS, IS) [13]:

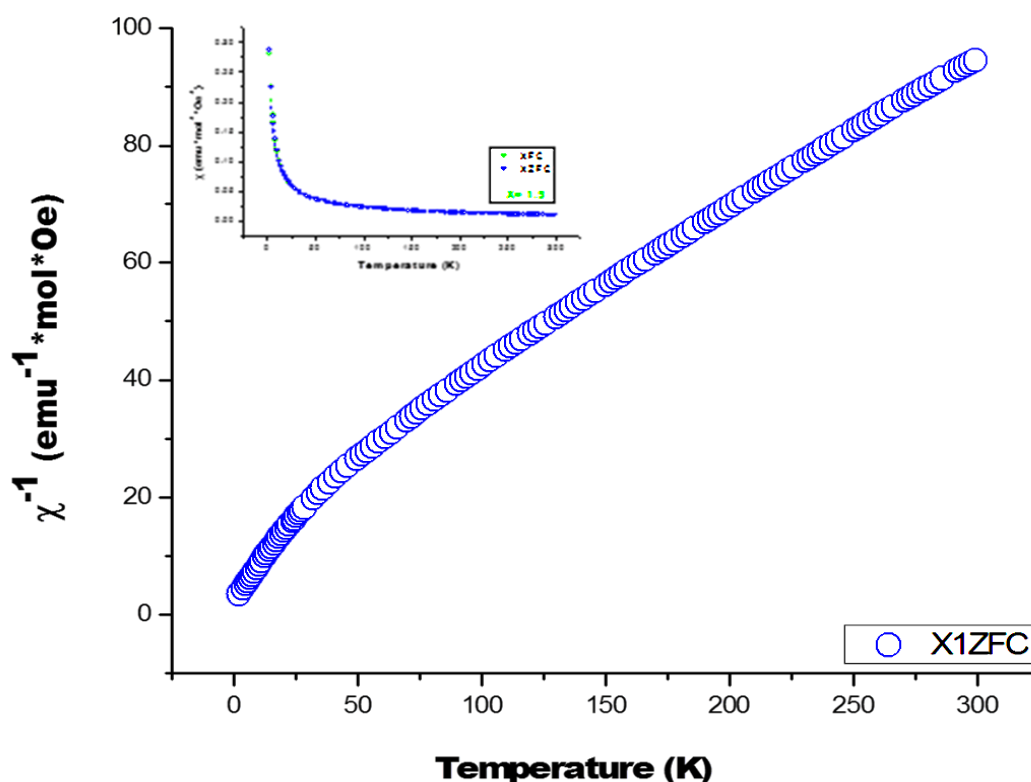
$$([(Co^{3+})_{LS}(0)]^2 \times 0.62 + [(Co^{4+})_{IS}(3.87)]^2 \times 0.38)^{1/2} = 2.38 (\mu_B)$$

La muestra tiene el comportamiento FM y suponiendo que tenga dos tipos de cobaltos en dos estados de espín ( $Co^{3+}$  LS y  $Co^{4+}$  IS) está de acuerdo con un estado de oxidación 4+ para el cobalto en estado de espín intermedio como se ha observado en el caso de la fase  $Sr_2CoO_4$  [11] y en contradicción con lo observado para los óxidos  $Nd_{0.75}Sr_{1.25}CoO_4$  y  $Nd_{0.66}Sr_{1.33}CoO_4$  donde el  $Co^{4+}$  muestra un estado de espín bajo (LS) [10, 14].

En la Figura 3.1.10 se muestra la inversa de la susceptibilidad correspondiente a la muestra  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ) que sigue la ley de CW  $\chi(T) = C / (T - \theta)$ .

El mejor ajuste de los datos a esta ley, se observa para el rango de temperatura 170-300 K con  $C = 3.95 \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  y  $\theta = -75.3 \text{ K}$ . A partir de la constante de Curie se calculó el momento magnético experimental  $\mu_{exp}$  de acuerdo a la siguiente expresión  $\mu_{exp} = \sqrt{8C}$ . El valor del momento magnético experimental  $\mu_{exp}$  para la muestra  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x=1.5$ ) es  $\mu_{exp} = 5,62 \mu_B$ .

Si comparamos el momento magnético del cobalto tras eliminar la contribución del momento magnético del Nd que tiene un valor de  $3.62 \mu_B$  se obtiene un valor  $\mu_{eff} = ((5.62)^2 - 1.5 \times (3.62)^2)^{1/2} = 3.45 \mu_B$  para el Co.



**Figura 3.1.10** Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $X=1.5$ ) medida con un campo magnético aplicada de 1 kOe. Se muestra insertada, la Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

El momento magnético del cobalto se puede calcular teóricamente por la expresión  $\mu_{Co} = \sqrt{n(n+2)}$  donde  $n$  es el número de electrones individuales para el  $Co^{3+}$  las tres configuraciones posibles, bajo spin ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $\mu_{eff}/Co^{3+}LS = 0$ ), espín intermedio ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $\mu_{eff}/Co^{3+}IS = 2.83 \mu_B$ ), y alto espín ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $\mu_{eff}/Co^{3+}HS = 4.90 \mu_B$ ). Para determinar el contenido de  $Co^{3+}$  en alto espín el valor del momento magnético experimental se divide entre el valor teórico del  $Co^{3+}$  en alto espín ( $HS=3.45/4.9 \approx 0.70$ ). Según los cálculos la muestra  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$  con  $x=1.5$  puede tener  $Co^{3+}$  en estados de espín mixtos (30% LS y 70% HS).

Retomando los datos que se presentan en la Figura (3.7.a, b) donde se muestran los ciclos de histéresis hasta 5 teslas para las muestras  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  medidas a diferentes temperaturas (2, 20, 90 y 200) K y (35, 120 and 250) K, respectivamente. Estos ciclos confirman el comportamiento ferromagnético para la muestra  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  que puede ser debido a las interacciones de orden bidimensional (2D) en las capas. Aparecen grandes ciclos de histéresis a temperaturas de 2 y 20 K. A 90K el ciclo de histéresis es consecuencia de la transición de un estado PM a un estado FM debido a las interacciones intralaminas y a 200 K la muestra presenta un comportamiento PM.

Los ciclos de histéresis confirman el comportamiento ferromagnético de la muestra  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.5$ ) debido a las interacciones de doble canje (DE) FM entre  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  [15]. Aparecen grandes ciclos de histéresis a 35 K sin llegar a la saturación y a 120 K el ciclo de histéresis es consecuencia de la transición de un estado PM a FM. A 250 K la muestra tiene comportamiento PM.

En general si comparamos los comportamientos magnéticos de las muestras en función de  $x$  (contenido en Nd) se observa que al aumentar el contenido de Nd cambia el comportamiento magnético hasta llegar al comportamiento paramagnético. El  $Sr_2CoO_4$  es FM con una temperatura de transición,  $T_C = 255$  K [15, 16]. Al sustituir Sr por Nd disminuye la temperatura de Curie esta disminución va acompañada con un debilitamiento de las interacciones ferromagnéticas.

Estos cambios de los fenómenos magnéticos, están también relacionados con la disminución del ancho de la banda y la movilidad de los electrones debido al aumento del longitud del enlace Co-O y a la disminución del ángulo de enlace Co-O-Co causada por

sustituir Sr por Nd [14, 17]. Por ello, para contenidos bajos en Sr ( $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$ ) el comportamiento es PM debido a que las interacciones son muy débiles. Al aumentar la concentración de átomos de Sr ( $SrNdCoO_{4\pm\delta}$ ) este presenta un comportamiento FM débil debido a la presencia del  $Co^{4+}$  como se observa en los ciclos de histéresis correspondientes. Finalmente, para el mayor contenido en Sr ( $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$ ) la muestra presenta un comportamiento ferromagnético debido al aumento de la concentración del  $Co^{4+}$  y a su vez interacciones  $Co^{3+}--Co^{4+}$ .

### 3.1.6 Caracterización electroquímica.

Hemos estudiado la estabilidad química con el electrolito utilizado,  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (CGO) para evaluar la posible utilidad de estos materiales como cátodos.

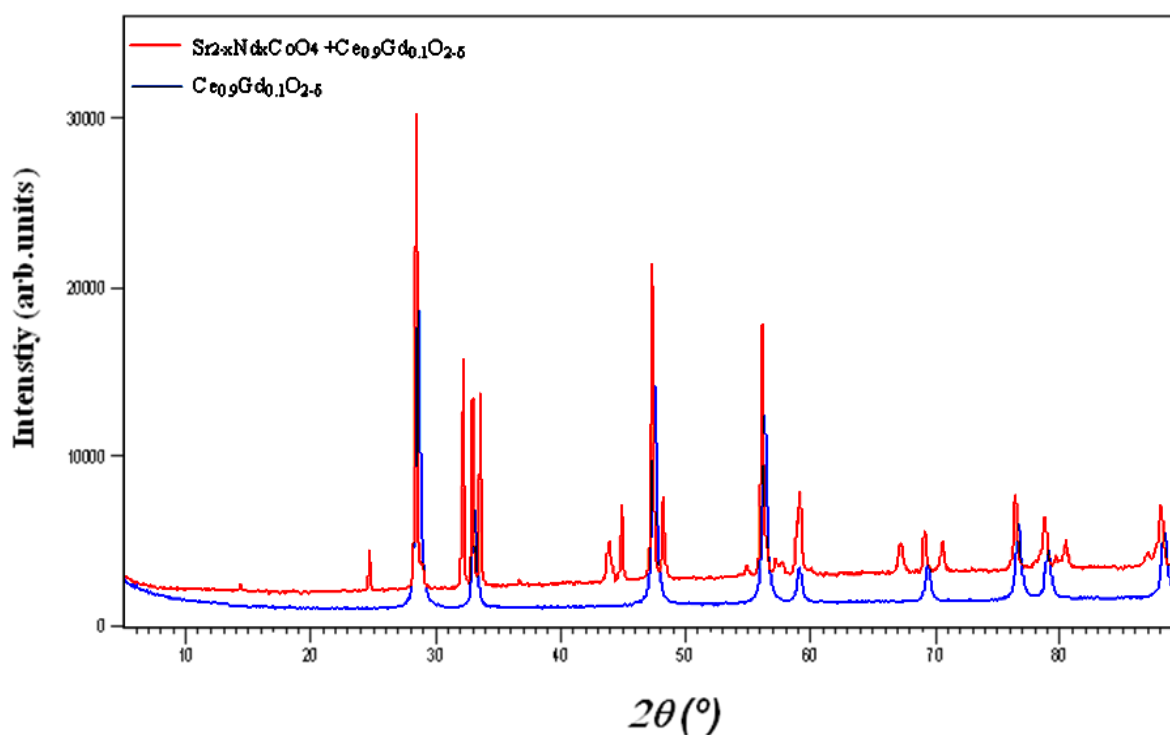


Figura 3.1.11 Diagramas de DRXP,  $SrNdCoO_4 + CGO$  (Rojo) y  $CGO$  (Azul).

El óxido  $SrNdCoO_4$  presenta una buena estabilidad química con el electrolito (CGO). En la Figura 3.1.11 se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad química (900 °C durante 12 horas) en aire entre el electrodo: electrólito (50:50 wt %), observándose únicamente los máximos correspondientes a la mezcla de  $SrNdCoO_4$  y  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (color rojo), descartando por tanto reacciones o descomposiciones del electrodo y electrolito.

La Figura 3.1.12.a representa el espectro de impedancia de una celda simétrica  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}/CGO/Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$  para cada una de las muestras  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1.5$ ),  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 1$ ) y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.5$ ), medido en aire a 700°C. La resistencia  $R_p$  es la resistencia de polarización asociada a todos los procesos que se dan en el electrodo, transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito (alta frecuencia) y el proceso de reducción de  $O_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo (baja frecuencia) [18].

En la Figura 3.1.12.b se representan, los valores de ASR en función de la inversa de la temperatura. Observándose un comportamiento Arrhenius en todo el rango de temperaturas medido (500-700°C), los valores han sido determinados a partir de los diagramas de impedancia compleja (Tabla 3.1.5).

El valor de ASR correspondiente a  $SrNdCoO_{4\pm\delta}$ , es de  $0.104 \Omega \cdot cm^2$  a 700 °C, valor inferior al sugerido por Steele  $0.15 \Omega \cdot cm^2$  [19].

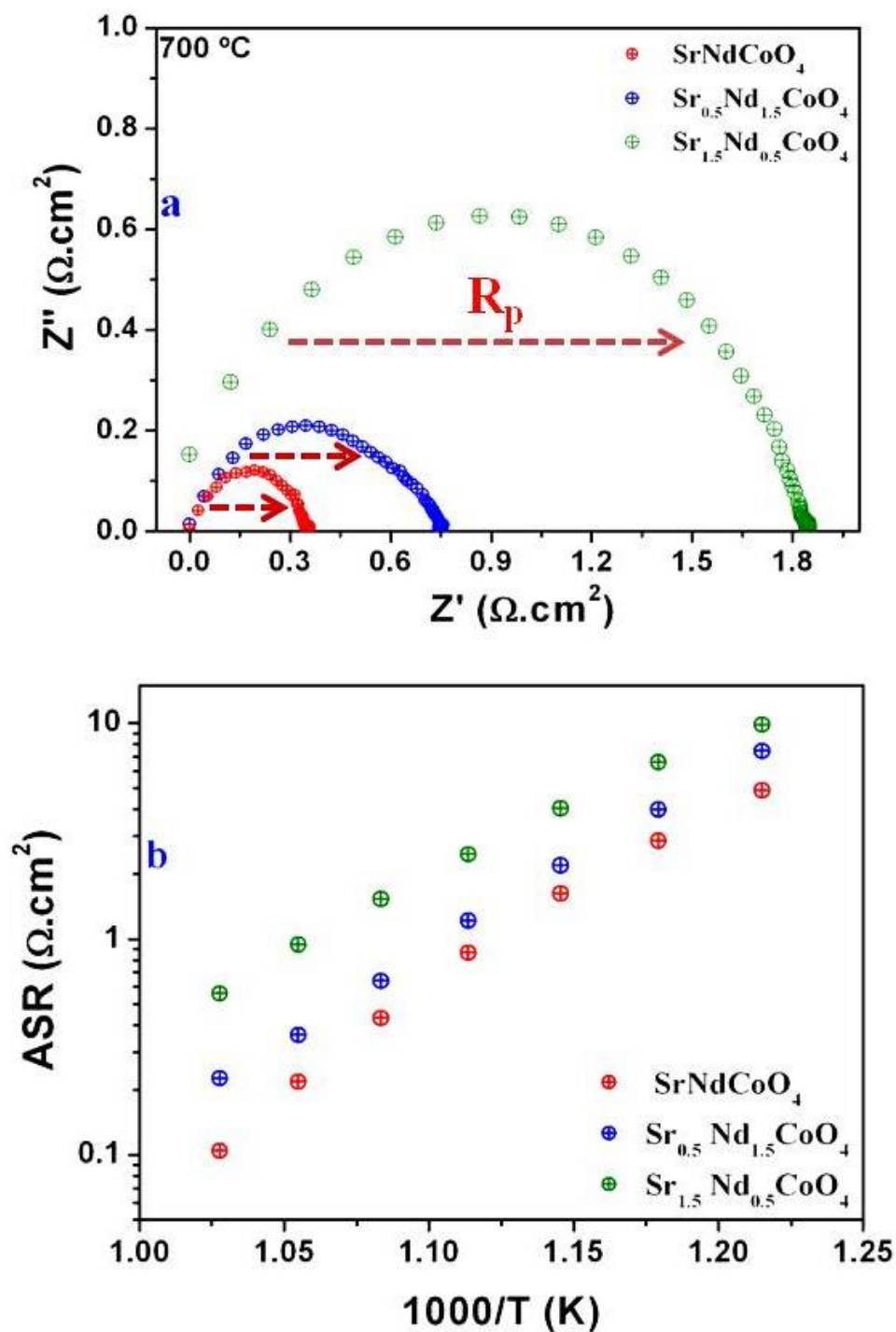


Figura 3.1.12 (a) representación Arrhenius de la resistencia específica de área (ASR), obtenido a partir de los espectros de impedancia de la celda simétrica  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$  /CGO; (b) Espectro de impedancia para MCEE / CGO celda simétrica a 700 °C en aire.

**Tabla 3.1.5. Valores de ASR a 700 °C.**

<i>Muestra</i>	<i>ASR (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>
$Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$	0.222
$SrNdCoO_{4\pm\delta}$	0.104
$Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$	0.559

Si comparamos los datos obtenidos para las fases preparadas observamos que la variación de composición en las posiciones Sr/Nd influye en los valores de ASR. Observamos que se obtienen valores ASR hasta  $\approx 0.56 \Omega.cm^2$  a 700 °C para un dopado del Sr (75 %) en posiciones A (Sr/Nd). Sin embargo, para contenidos de Sr del 50% hay una importante disminución de los valores de ASR ( $\approx 0.104 \Omega.cm^2$  a 700 °C) Cuando baja el contenido del Sr hasta 25% el material presenta un valor de  $\approx 0.23 \Omega.cm^2$  700 °C.

En los materiales de la serie de Ruddlsden-Popper la conductividad iónica ocurre a través de un complejo mecanismo que combina la migración de oxígenos intersticiales en la lámina tipo NaCl y la migración de vacantes en la lámina tipo perovskita. La contribución de la conducción por intersticiales parece ser mayor que la obtenida por vacantes, ya que un aumento en la concentración de oxígeno intersticial, se ha asociado con un incremento de la conductividad iónica del sistema [20-21].

La conducción por oxígenos intersticiales puede ser el causante de la variación de los valores del ASR obtenidos. Así mismo, para valores de oxígeno intersticial intermedios ( $SrNdCoO_{4\pm\delta}$ ) se obtienen valores de ASR bastante o muy buenos ( $\approx 0.1 \Omega.cm^2$  a 700 °C), la existencia de mayor contenido de oxígeno intersticial en  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}CoO_{4\pm\delta}$  bloquea los

camino de conductividad iónica del sistema dando lugar a altos valores ASR ( $\approx 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$ ). La ausencia de oxígeno intersticial en  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$  elimina los caminos de conductividad iónica intersticiales obteniéndose valores ASR mucho más altos ( $\approx 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$ ).

Estos valores de ASR son bajos en comparación con otros óxidos de R-P(n=1). En este sentido, valores mayores se han obtenidos a  $850^\circ\text{C}$  para  $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$  ( $\approx 3.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$ ) [4], y otros próximos a  $800^\circ\text{C}$   $SrNdCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{4+\delta}$  [8]. Sin embargo hay otros óxidos con la misma estructura que tienen valores menores de ASR a  $750^\circ\text{C}$  para  $Ba_{1.2}Sr_{0.8}CoO_{4+\delta}$  [22].

Más aun, los óxidos con estructura  $K_2NiF_4$  presentan una estabilidad química y valores de TEC mejores que las mismas fases con estructura tipo perovskita, que son menos estables en el rango de temperatura de trabajo de los dispositivos IT-SOFCs [9].

### **3.1.7 Conclusiones.**

La búsqueda sistemática de nuevos materiales en el sistema Sr-Nd-Co-O ha permitido aislar una serie de nuevos compuestos variando la composición del Sr dopándolo por Nd.

Las relaciones estructura-composición se han estudiado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión mostrando que todos los materiales preparados presentan una estructura perteneciente a la familia Ruddlesden y Popper ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ) con el término  $n=1$ .

La variación de la composición en las posiciones de Sr/Nd no parece influir ni conllevar a ningún tipo de orden adicional en las posiciones A de la serie homóloga  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .



Se han realizado medidas de las propiedades magnéticas obteniéndose diferentes comportamientos magnéticos según varía el contenido del Nd en el sistema  $Sr_{2-x}Nd_xCoO_{4\pm\delta}$ , donde se evoluciona el comportamiento de **PM**  $\rightarrow$  **FM** al disminuir el contenido del Nd.

Se han realizado también ensayos para la utilización de estos materiales como en pilas de combustible, obteniéndose mejores resultados para las fases con  $x=1$  y  $x=1.5$ . La variación de la relación Sr/Nd es bastante influyente, ya que se han obtenido mejores resultados para las fases con relación Sr/Nd 1/1 frente a la relación 1/3 y 3/1 de Sr/Nd.

### **$3.2\ Sr_{2-x}Nd_xCo_{y-1}Fe_yO_4\ y\ Sr_{2-x}Nd_xCo_{y-1}Mn_yO_4$**



El estudio realizado previamente correspondiente al sistema Sr-Nd-Co-O muestra propiedades magnéticas interesantes para estos materiales, que son dependientes del contenido en Nd.

Más aun, Las propiedades electroquímicas se han podido relacionar con los contenidos en oxígeno mostrando buenos valores de ASR para las fases con oxígeno intersticial.

Con objeto de intentar mejorar estos valores de ASR, hemos procedido a la sustitución de parte del Co por Fe y/o Mn para estudiar su influencia tanto en la estructura cristalina como en las propiedades electroquímicas de estos óxidos.

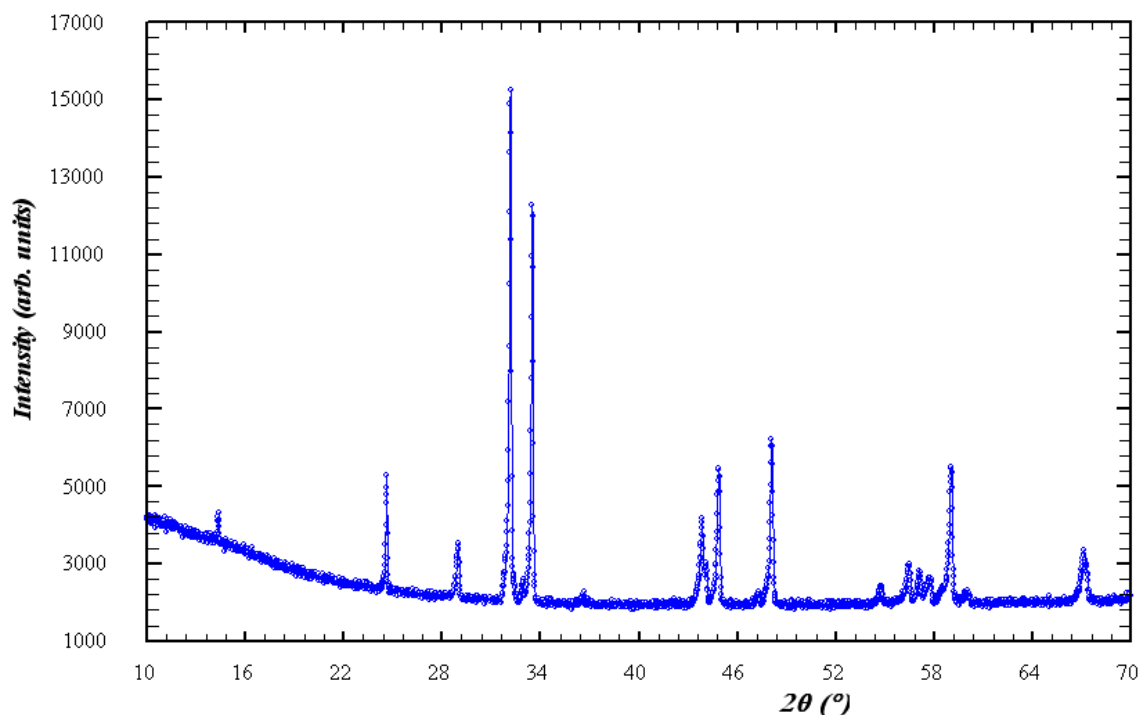
### ***3.2 Síntesis y caracterización estructural.***

#### ***3.2.1 Síntesis.***

Los compuestos de este trabajo han sido preparados principalmente mediante el método sol-gel, obteniéndose resultados satisfactorios por este método en la mayoría de los casos. En la Tabla 3.2.1 se muestran las condiciones de síntesis, tiempos y temperaturas de tratamiento para cada una de las fases obtenidas.

Para la síntesis de las muestras policristalinas por el método sol-gel, se utilizaron como productos de partida el Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99%), Nd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99%), Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%), Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99%), Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%) y ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (99,5%) además de NH<sub>3</sub> concentrado, para ajustar el pH a los valores adecuados. El precursor obtenido por el método sol-gel (explicado en capítulo 2) se calcina durante 12h a 900°C se deja enfriar lentamente en el horno de mufla, obteniéndose un polvo negro.

Para hacer un estudio comparativo, se han preparado las muestras por el método cerámico presentando fases secundarias en la mayoría de los casos. Como ejemplo se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la composición  $\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$  (Figura 3.2.1).



**Figura 3.2.1** Diagramas de difracción de rayos X de la muestra  $\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ : sintetizada por el método cerámico.

**Tabla 3.2.1** Condiciones de síntesis de  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{y-1}\text{M}_y\text{O}_4$ .

$\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{y-1}\text{M}_y\text{O}_4$	Tiempo	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Resultados
$\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ (S-G)	3 días	1100	Pura 100%
$\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ (M-C)	2 días	1100	99%
$\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ (S-G)	3 días	1100	Pura 100%
$\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ (S-G)	3 días	1100	Pura 100%

### 3.2.2 Difracción de rayos X

La evolución estructural con la temperatura y el tiempo de las muestras preparadas se ha estudiado por difracción de rayos X con el fin de determinar las condiciones de tratamiento más adecuadas para la obtención de compuestos puros.

En la Figura 3.2.2 se muestran los diagramas de rayos X correspondientes a las fases sintetizadas por el método sol-gel  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ ,  $SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  y  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$ , respectivamente.

Los diagramas de difracciones de rayos X correspondientes a estos materiales indican que se obtienen fases puras para todos los casos. Todas ellas adoptan una estructura de simetría tetragonal con grupo espacial  $I 4/mmm$  similar al de la fase  $Nd_2CoO_4$  [22].

Los parámetros estructurales finales obtenidos tras el refinamiento se muestran en la Tabla 3.2.2. En la Tabla 3.2.3 se muestra algunas distancias interatómicas seleccionadas.

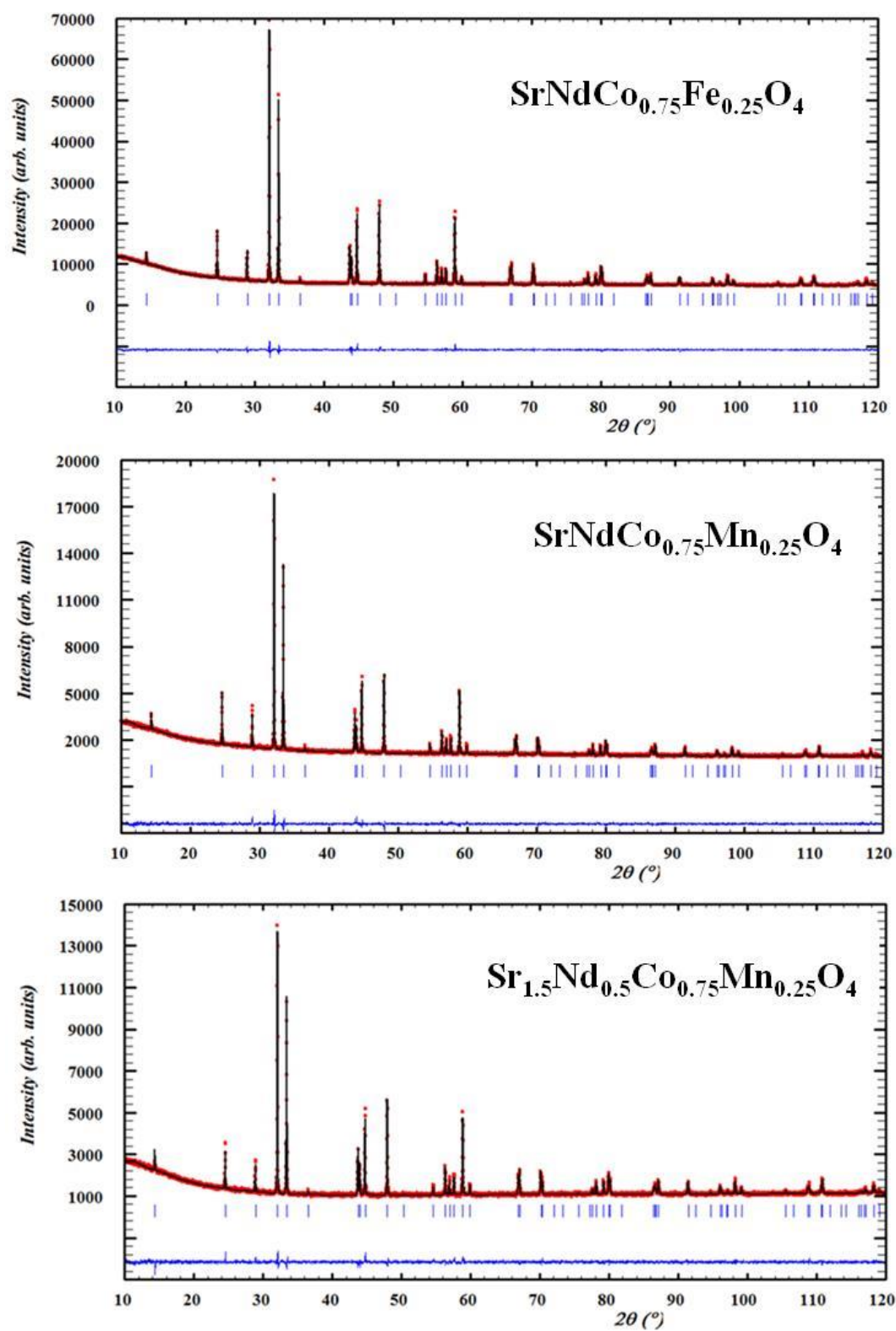


Figura 3.2.2. Diagramas de difracción de rayos X para  $\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$  y  $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ .

**Tabla 3.2.2** Parámetros de red correspondiente a  $Sr_{2-x}Nd_xCo_{1-y}M_yO_4$  ( $M=Fe/Mn$ ) obtenidos a partir de los datos del refinamiento de DRXP.

	$SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$	$SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$	$Sr_{1.5}Nd_{0.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$
<b>a (Å)</b>	3.78797(3)	3.78970(2)	3.78993(5)
<b>c (Å)</b>	12.3464(1)	12.3376(2)	12.3388(2)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	177.154(3)	177.190(4)	177.228(4)
<b>Nd/Sr posición 4e</b>			
<b>z</b>	0.35993(5)	0.3603(1)	0.3603(1)
<b>Occ. Nd/Sr</b>	0.500(1)/0.500(1)	0.500(1)/0.500(1)	0.250(1)/0.750(1)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.31(2)	0.30(2)	0.32(2)
<b>Co posición 2a</b>			
<b>Occ. Co/M</b>	0.75/0.25	0.75/0.25	0.75/0.25
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.12(2)	0.22(1)	0.23(4)
<b>O(1) posición 4c</b>			
<b>Occ.</b>	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.73(3)	0.42(4)	0.44(3)
<b>O(2) posición 4e</b>			
<b>z</b>	0.1658(4)	0.1653(7)	0.1664(7)
<b>Occ.</b>	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.73(4)	0.22(1)	0.44(3)



**Tabla 3.2.3: Información estructural Seleccionado para óxidos derivados de  $Nd_2CoO_4$  obtenida a partir de los datos de DRX. Los ángulos se expresan en grados y distancias en Å, una distorsión  $\Delta$  de los poliedros  $BO_n$  se da como  $\Delta = 1/n \sum_{j=1,n} \{(d_n - \langle d(B-O) \rangle) / \langle d(B-O) \rangle\}^2$ .**

	$SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$		$SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$		$Sr_{1.5}Nd_{0.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$	
<b>(Nd/Sr)-O</b>	O(1)	2.565(1) x 4	O(1)	2.562(3) x 4	O(1)	2.562(3) x 4
	O(2)	2.397(5)	O(2)	2.406(8)	O(2)	2.393(8)
	O(2)	2.697(1) x 4	O(2)	2.698(2) x 4	O(2)	2.700(2) x 4
<b>Promedio</b>		2.605(1)		2.605(5)		2.604(5)
<b>(Nd/Sr)-O</b>						
<b>Distorsión <math>\times 10^{-4}</math></b>		13.73		13.44		14.55
<b>(Nd/Sr)O<sub>9</sub></b>						
<b>(Co/M)-O</b>	O(1)	1.894(2) x 4	O(1)	1.895(2) x 4	O(1)	1.895(2) x 4
	O(2)	2.047(5)	O(2)	2.039(8)	O(2)	2.053(8)
<b>Promedio</b>		1.945(2)		1.943(4)		1.948(4)
<b>(Co/M)-O</b>						
<b>Distorsión <math>\times 10^{-4}</math></b>		13.76		12.30		14.66
<b>(Co/M)O<sub>6</sub></b>						
<b>BVS</b>		<b>3.08(1)</b>		<b>3.09(2)</b>		3.07(2)

### 3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

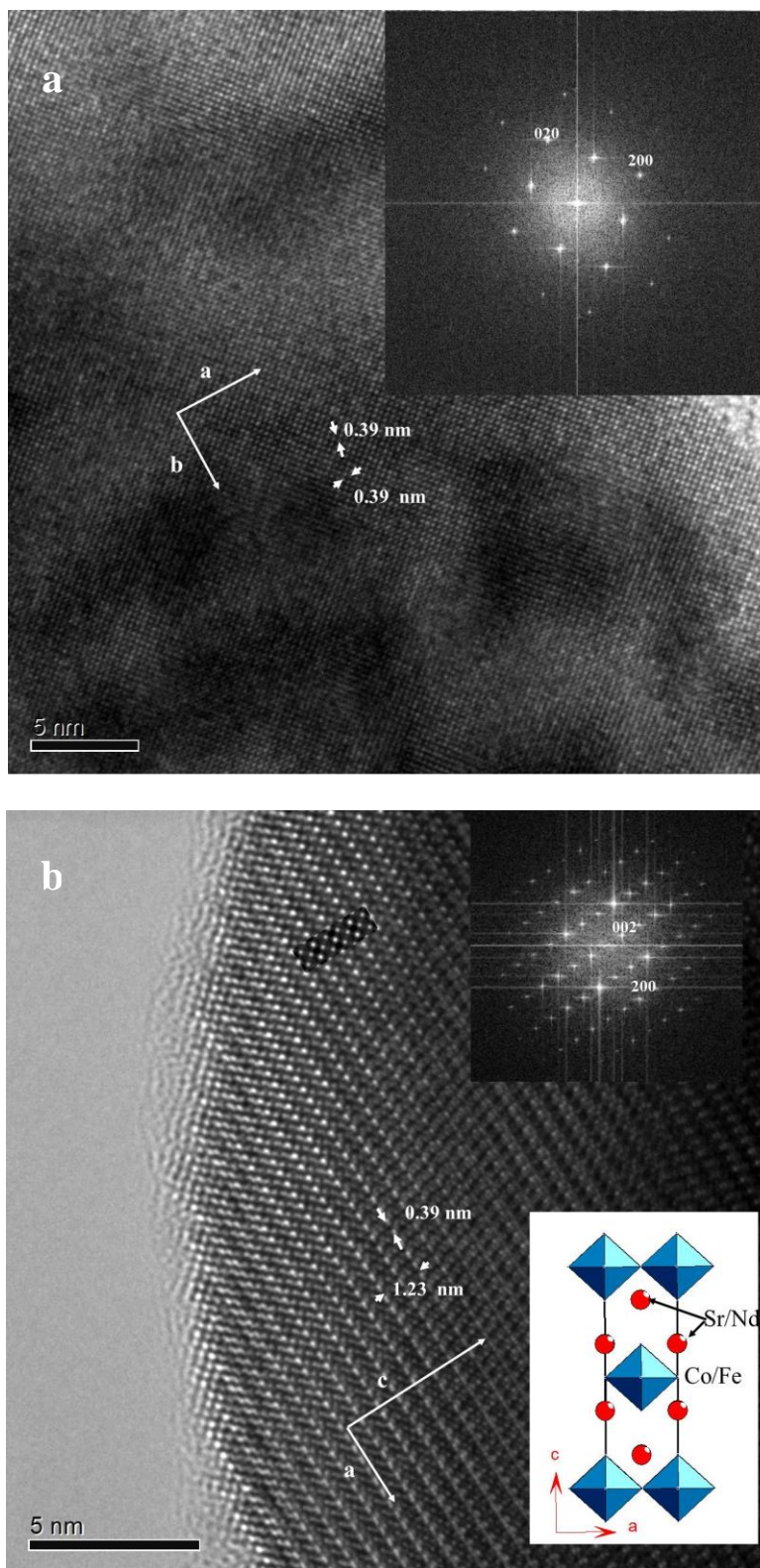
#### $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ :

A raíz de la información obtenida del estudio del diagrama de difracción de rayos X para la fase  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ , se ha realizado un estudio por microscopía electrónica para confirmar y complementar estos resultados. En la Figura 3.2.3.a, se muestra la imagen de microscopía de alta resolución HRTEM a lo largo del eje de zona [001] en la que se

observa la existencia de una situación un poco compleja ya que todos los cristales estudiados están formados por dominios, (se muestra insertada la transformada de Fourier). La variación de contraste muestra que todos los dominios son iguales y presentan distancias de 3.9 Å y 3.9 Å y que pueden asignarse a las distancias interplanares  $d_{100}$  y  $d_{010}$  de la celda tetragonal anteriormente determinada mediante difracción de rayos X.

La imagen HRTEM [010] (Figura 3.2.3.b) corresponde aparentemente a un material bien ordenado que muestra distancias de 3.9 Å y 12.3 Å, que corresponde a  $d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. Para explorar la existencia de diferentes dominios que podrían indicar la presencia de orden adicional de átomos de Nd y Sr o Co y Fe en la estructura, se ha realizado a lo largo de todo el cristal la transformada de Fourier (insertada en Figura 3.2.3.b), sin embargo, todo el cristal aparece homogéneo y no se observa ningún orden adicional.

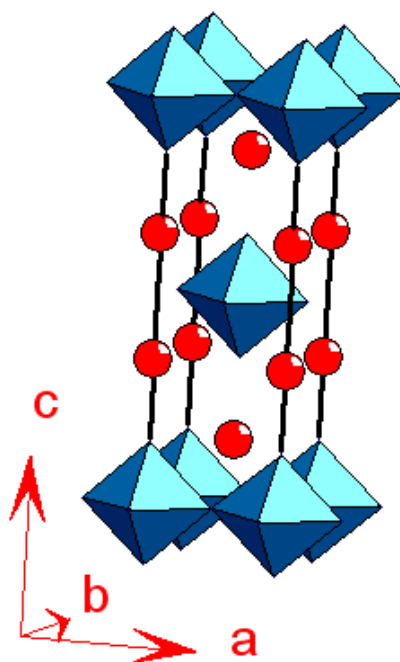
La variación de contraste en esta imagen corresponde a dos capas con puntos brillantes que pueden estar asociadas a los átomos de Sr/Nd de los bloques de NaCl; estas capas están separadas por una capa con puntos de mayor intensidad, que corresponden a átomos de Co/Fe de los bloques de perovskita. La imagen simulada utilizando este modelo muestra un buen acuerdo con la experimental (Figura 3.2.3.b). El modelo estructural se representa en la Figura 3.2.3.b.



**Figura 3.2.3** Imágenes HRTEM correspondientes al material  $\text{SrNdCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$  a lo largo del eje de zona  $[001]$  (a) y  $[010]$  (b). Se muestran Insertadas la transformada de Fourier (TFF), imagen simulada y modelo estructural se presentan en (b).

Los resultados obtenidos tanto por difracción de rayos X como por HRTEM confirman que el compuesto  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  constituye un nuevo ejemplo del término  $n=1$  de la familia RP (Ruddlesden- Popper) con simetría tetragonal  $I4/mmm$  y parámetros de red  $a=3.8 \text{ \AA}$  y  $c=12.3 \text{ \AA}$ .

Este tipo estructural se puede describir como infinitas capas de octaedros  $[Co/Fe-O_6]$  que comparten vértices, situados de forma perpendicular al eje  $c$  y separados por láminas de átomos de  $Nd/Sr-O$  de tipo NaCl (Figura 3.2.4).

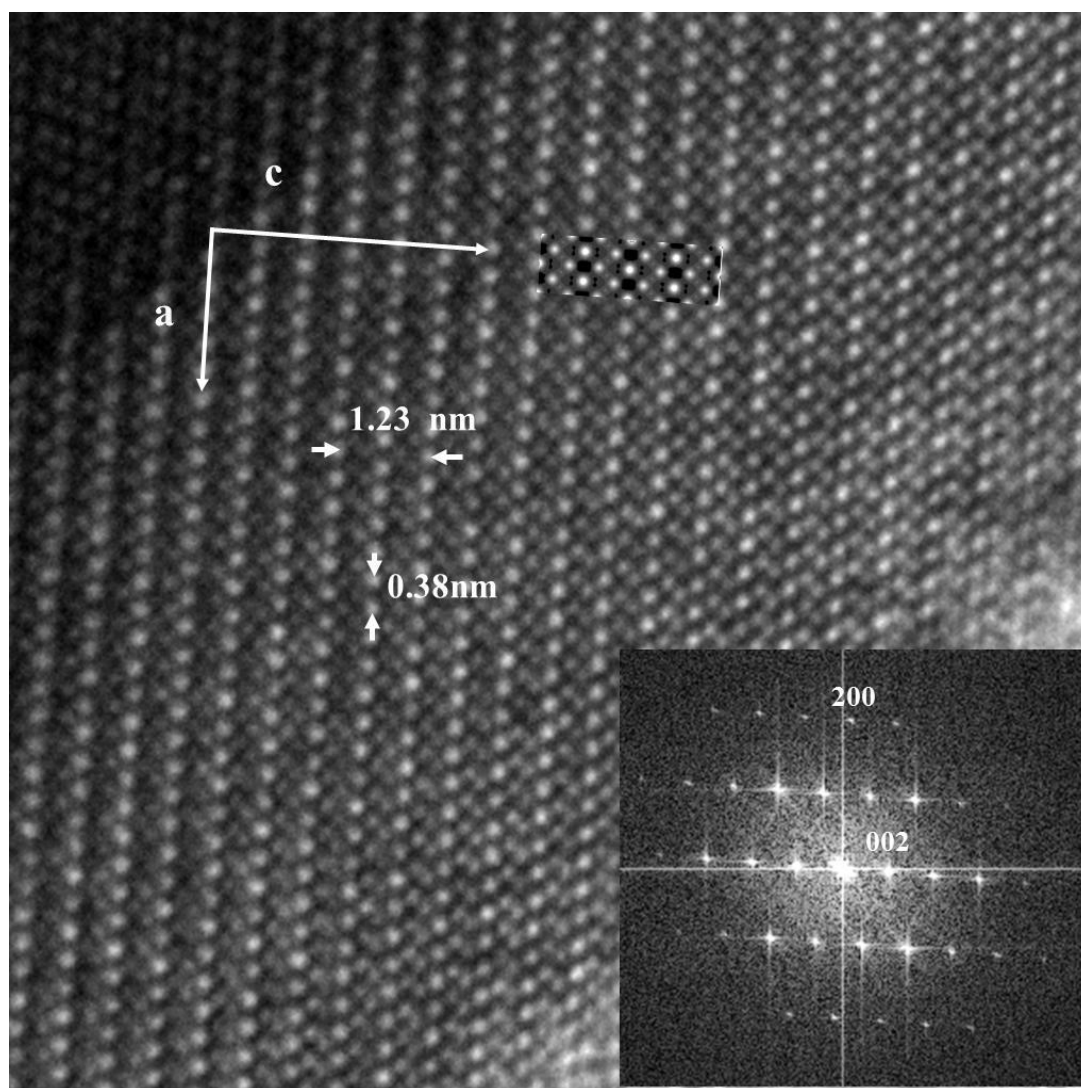


*Figura 3.2.4 Representación esquemática de la estructura del compuesto  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$*

### $SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$

La imagen de microscopía electrónica de alta resolución  $[010]$  (Figura 3.2.5) corresponde a un material aparentemente bien ordenado con distancias de  $3.8 \text{ \AA}$  y  $12.3 \text{ \AA}$ , que corresponden a

$d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. Para comprobar la existencia de diferentes dominios que podrían indicar la presencia de orden adicional de Nd y Sr o Co y Mn en la estructura, se ha realizado la Transformada de Fourier (Figura 3.2.5), sin embargo, todo el cristal aparece homogéneo y no se observó ningún orden adicional. La variación de contraste en esta imagen, al igual que la fase anteriormente estudiada, corresponde a dos capas con puntos brillantes que pueden asociarse a los átomos de Sr/Nd de los bloques de NaCl y una capa con puntos de mayor intensidad que les separa correspondiente a los átomos de Co/Mn de los bloques de perovskita.

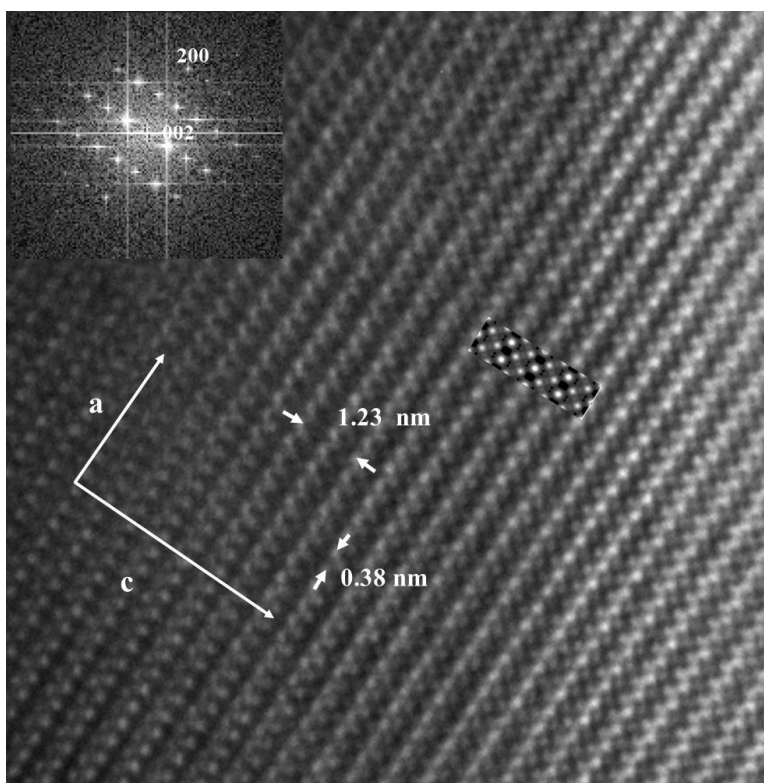


**Figura 3.2.5** Imagen de microscopía de alta resolución HRTEM del compuesto  $SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  a lo largo del eje de zona  $[010]$ . Se muestran Insertadas la Transformada de Fourier y la imagen simulada.





La imagen de microscopía electrónica de alta resolución [010] (Figura 3.2.6) corresponde a un material aparentemente bien ordenado que muestra distancias de 3.8 Å y 12.3 Å, que corresponde a  $d_{100}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. Para buscar la existencia de diferentes dominios que podrían indicar la presencia de orden adicional de Nd y Sr o Co y Mn en la estructura, se realizó a lo largo de todo el cristal mediante la Transformada de Fourier (Figura 3.2.6), sin embargo, al igual que antes, el cristal resulta homogéneo y no se observa ningún orden adicional. La variación de contraste en esta imagen igual que las fases anteriormente estudiadas, corresponde a dos capas con puntos brillantes que pueden representar los átomos de Sr/Nd de los bloques de NaCl, estas capas están separadas por una capa con puntos de mayor intensidad, que corresponden a los átomos de Co/Mn de los bloques de perovskita.



**Figura 3.2.6** Imagen de microscopía de alta resolución HRTEM del compuesto  $Sr_{0.5}Nd_{1.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  a lo largo del eje de zona [010]. Se muestran Insertadas la Transformada de Fourier y la imagen simulada.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución confirman que tanto el compuesto  $SrNdCo_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  como el  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  constituyen nuevos ejemplos con  $n = 1$  de la familia RP (Ruddlesden- Popper) con simetría tetragonal  $I 4/mmm$  y parámetros de red  $a \approx 3.8 \text{ \AA}$  y  $c \approx 12.3 \text{ \AA}$ . No se ha observado ningún tipo de orden catiónico en ninguno de los dos casos. La estructura observada está formada por infinitas capas de octaedros  $[Co/Mn-O_6]$  que comparten vértices, situados de forma perpendicular al eje  $c$  y separados por láminas de átomos de  $Nd/Sr-O$  de tipo NaCl (Figura 3.2.6).

#### ***3.2.4 Estabilidad térmica en aire.***

Se han realizado ciclos de calentamiento-enfriamiento en aire desde  $0^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  del óxido preparado ( $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ ), para estudiar posibles variaciones en su contenido en oxígeno que puedan afectar a las propiedades físicas. En la Figura 4.2.7 se muestran el análisis termogravimétrico correspondiente al  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ . Además de la pérdida de peso, en la gráfica se representa el contenido de oxígeno. Se observa por encima de  $250^\circ\text{C}$  el compuesto comienza a perder oxígeno y durante el ciclo de enfriamiento el compuesto no se oxida. El contenido de oxígeno tras los ciclos de calentamiento-enfriamiento mantiene bajos contenidos en oxígeno ( $\delta \approx 0.08$ ).

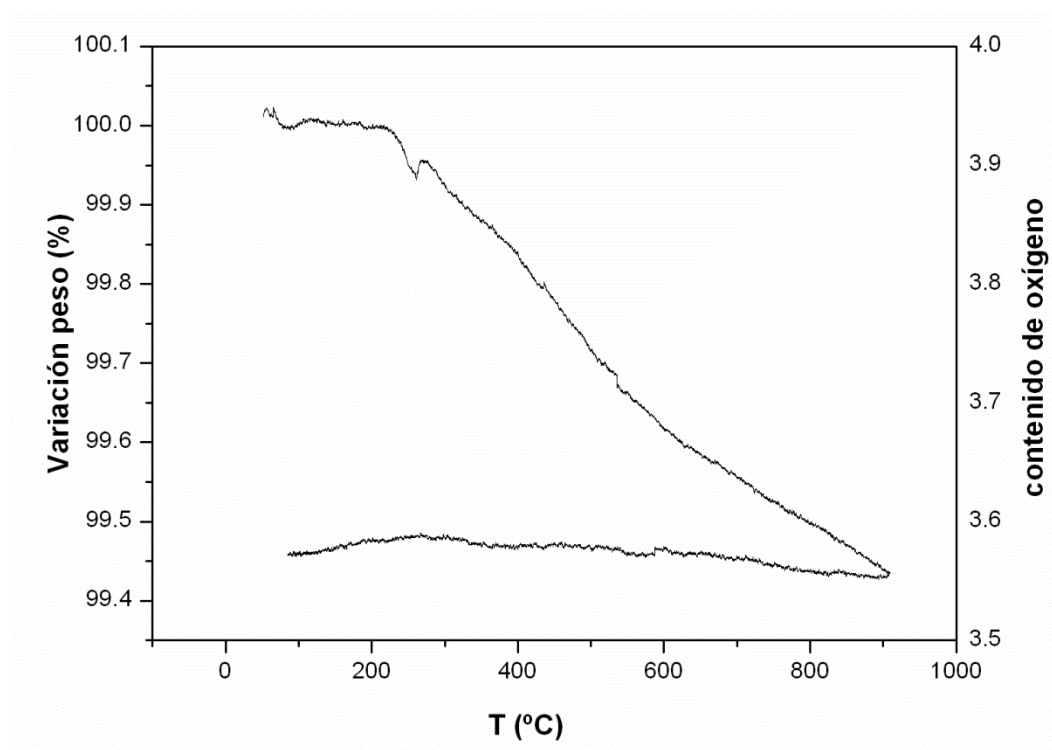


Figura 4.2.7 Representación gráfica del ATG en aire de  $NdSrCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$ .

### 3.2.5 Caracterización electroquímica

Para estudiar la posible utilidad de estos materiales como cátodos en pilas de combustible IT-SOFC, hemos evaluado la estabilidad química de los materiales con el electrolito de trabajo utilizado  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (CGO). El material  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  presenta una buena estabilidad química con el electrolito (CGO).

En la Figura 3.2.8 se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad química (900 °C durante 12 horas) en aire entre el electrodo: electrólito (50:50 wt %), observándose únicamente los máximos correspondientes a cada una de las dos fases;  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  y  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  descartando por tanto, reacciones entre el electrodo y electrolito o sus descomposiciones.



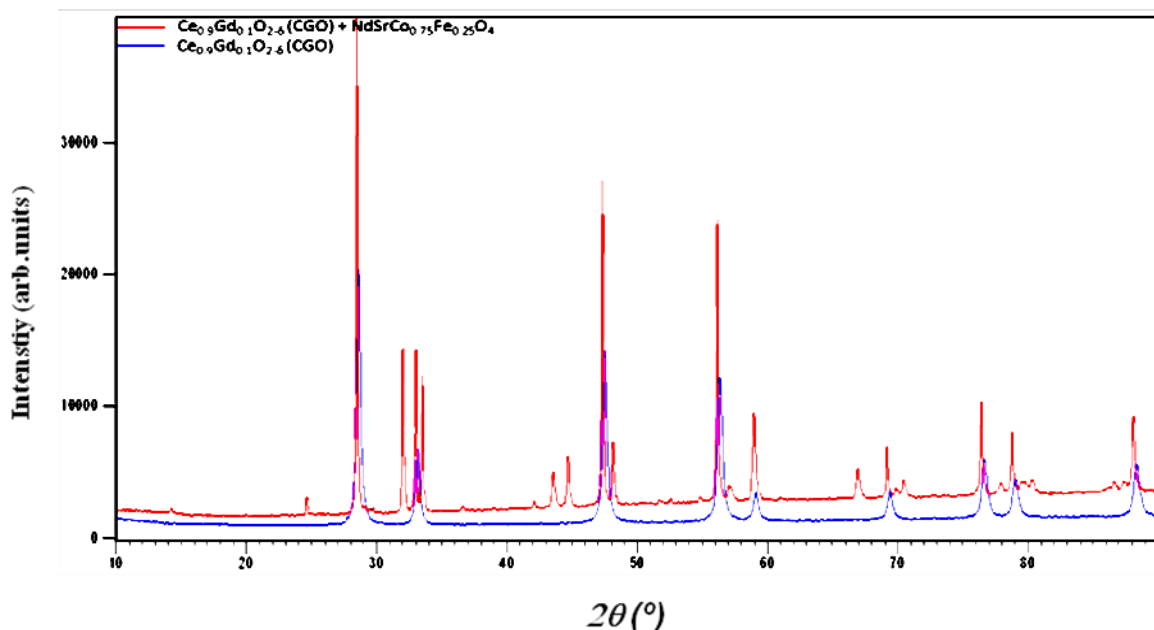


Figura 3.2.8: Diagramas de DRXP, correspondientes a  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4 + CGO$  (Rojo) y  $CGO$  (Azul).

En la Figura 3.2.9 se muestran los espectros de impedancia a 700 °C de celdas simétricas utilizando como electrolito CGO y electrodos formados por “composites” CGO y  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  preparado mediante el método sol-gel y la fase  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  preparada por el método cerámico. Se observa que la resistencia de polarización asociada al electrodo de la fase  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  (S-G) preparada por el método sol-gel es menor que la resistencia de polarización asociada al electrodo de la fase  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  (M-C) preparada por el método cerámico, debido probablemente al menor tamaño de las partículas que se obtienen mediante el método sol-gel.

En la Figura 3.2.10 se muestra la variación de los valores de resistencia específica de área en función de la temperatura, para cada una de las composiciones medidas en el intervalo de temperaturas entre 500 - 700 °C. En todos los casos los valores obtenidos son superiores a  $0.15 \Omega \cdot cm^2$  a 700 °C (Tabla 3.2.4).

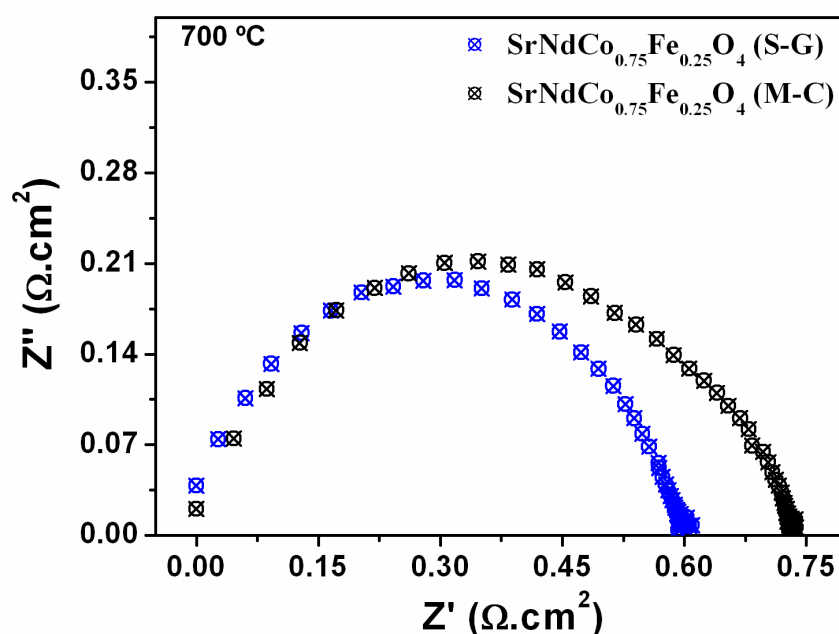


Figura 3.2.9 Espectro de impedancia para la celda simétrica  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.25}O_4$  (sol-gel) /CGO y  $SrNdCo_{0.75}Fe_{0.5}O_4$  (método cerámico) /CGO a 700 °C al aire.

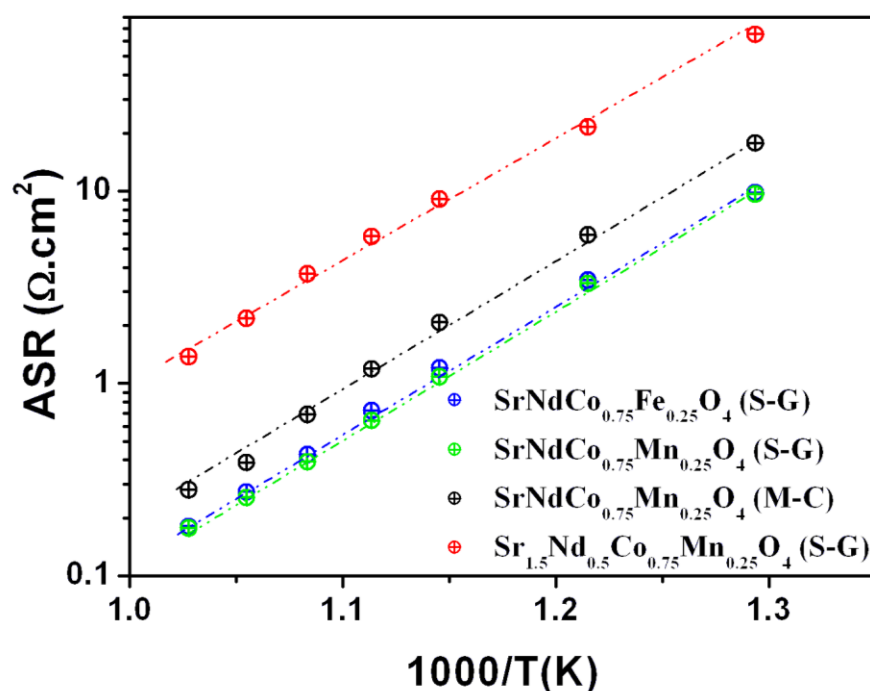


Figura 3.2.10 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celda simétrica  $(Sr-Nd)_2(Co-Fe/Mn)O_4/CGO/(Sr-Nd)_2(Co-Fe/Mn)O_4$  en el intervalo de temperaturas entre 500- 700 °C.

**Tabla 3.2.4. Valores de ASR a 700 °C**

<i>Muestra</i>	<i>ASR (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>
SrNdCo <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub> (S-G)	0.177
SrNdCo <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub> (S-G)	0.181
SrNdCo <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub> (M-C)	0.280
Sr <sub>1.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> Co <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub> (S-G)	1.377

Si comparamos los datos obtenidos para la fase SrNdCo<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> preparadas tanto por método cerámico como por el método sol-gel, observamos que se obtienen valores de ASR menores ( $\approx 0.181$  frente a  $\approx 0.280 \Omega.cm^2$  a 700 °C) para la muestra preparada por el método sol-gel, debido probablemente a un menor tamaño de partícula.

Además, la introducción de Mn en lugar de Fe parece mejorar los valores de ASR ya que para la fase SrNdCo<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> se obtiene un valor de  $\approx 0.177 \Omega.cm^2$  a 700 °C y para SrNdCo<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> un valor de  $\approx 0.181 \Omega.cm^2$  a 700 °C. Esto se puede relacionar con la presencia de Fe, ya que el estado de oxidación del Co varía, aumentando el contenido del Co<sup>2+</sup> en vez del Co<sup>4+</sup> como se ha observado en estudios previos del sistema SrNdCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> [8]. A continuación, si comparamos los valores de ASR obtenidos en las fases NdCo<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> y SrNdCo<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> se observa que son menores que los valores correspondientes a las fases SrNdCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> con  $\approx 0.20 \Omega.cm^2$  a 800 °C [8].

La variación de composición en las posiciones Sr/Nd parece también influir en los valores de ASR. Se observa que un aumento en la cantidad de Sr (75 %) en las posiciones A (Sr/Nd), aumentan los valores de ASR hasta  $\approx 1.377 \Omega.cm^2$  a 700 °C. Estos resultados concuerdan con los observados en el sistema Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>CoO<sub>4</sub> estudiado en el capítulo anterior.

Si se comparan los resultados obtenidos para estas fases con los correspondientes a las fases  $Sr_{1-x}Nd_xCoO_4$  observamos que se obtienen mejores resultados para las muestras SrNd (Co-Fe/Mn)  $O_4$ . Excepto en el caso del óxido  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_4$  que presenta el valor de ASR más elevado entre las fases preparadas con estructura  $K_2NiF_4$ . Resultados similares se han obtenido para el sistema  $SrNdCo_{1-x}Fe_xO_4$  [8]. Sin embargo valores mayores se han obtenidos a 850 °C para  $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$  ( $\approx 3.7 \Omega.cm^2$  a 850 °C) [4].

### 3.2.6 Conclusiones.

La búsqueda sistemática de nuevos materiales en el sistema Sr-Nd-Co-Mn-Fe-O ha permitido aislar una serie de nuevos compuestos variando la composición del Co, dopándolo tanto con hierro como con manganeso. Además se ha variado la relación Sr/Nd para las fases dopadas con manganeso. En comparación con las muestras preparadas por el método cerámico, se han obtenido materiales puros para las muestras sintetizadas por el método sol-gel.

Se ha estudiado la relación estructura-composición mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. Todos los materiales preparados presentan una estructura perteneciente a la familia Ruddlesden y Popper ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ) con el término  $n=1$ .

La variación de la composición tanto en las posiciones de Sr/Nd como en las posiciones Co/Fe o Co/Mn no parece influir ni suponer ningún tipo de orden adicional en las posiciones A o B de la serie homologa  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .

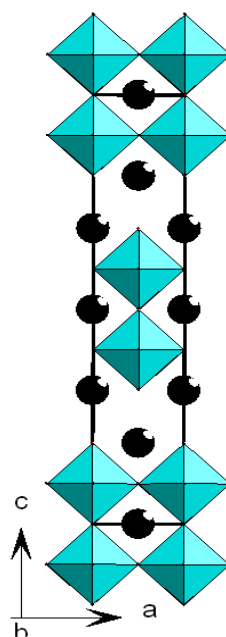
Se ha evaluado la posible utilidad como catodos en pilas de combustible de estos materiales. Las fases con Mn ofrecen mejores resultados que las que contienen Fe. La variación en la composición Sr/Nd parece también influir ya que se han obtenido mejores resultados para las fases con relación Sr/Nd 1/1 frente a la relación 3/1.

### 3.3 Referencias

1. S. N. Ruddlesden and P. Popper. *Acta Crystallographica*, **1957**, 10, 538-540.
2. S. E. Dann, M. T. Weller and D. B. Currie. *J. Solid State Chem.*, **1991**, 92, 237-240.
3. K. Boulahya, M. Parras and J. M. Gonzalez-Calbet. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, DOI: 10.1002/ejic.200700047, 2068-2071.
4. A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Escudero and L. Daza. *Solid State Ionics*, **2008**, 179, 393-400.
5. K. T. Lee, D. M. Bierschenk and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153, A1255-A1260.
6. K. T. Lee and A. Manthiram. *Chem. Mat.*, **2006**, 18, 1621-1626.
7. G. N. Mazo, S. M. Kazakov, L. M. Kolchina, A. V. Morozov, S. Y. Istomin, N. V. Lyskov, A. A. Gippius and E. V. Antipov. *J. Alloy. Compd.*, **2015**, 639, 381-386.
8. K. W. Song and K. T. Lee. *Ceram. Int.*, **2011**, 37, 573-577.
9. M. Al Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz and I. Arual Raj. *Solid State Ionics*, **2003**, 158, 141-150.
10. J. Matsuno, T. Y. Okimoto, Z. Fang, X.Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Kawasaki, Y. Tokuraa. *Thin Solid Films.*, **2005**, 486, 113– 116.
11. C. Rial, E. Morfin, M.A. Alario-Franco, U. Amador, N.H. Andersen. *Physica C*. **1997**, 278, 122-134
12. K. Boulahya, M. Parras and J. M. Gonzalez-Calbet., *J Chem.-Eur*, **2007**, 13, 910-915.
13. Shengli Huang, Keqing Ruan, Zhangming Lv, Huiyan Wu, Zongqiang Pang, Liezhao Cao and Xiaoguang Li. *J. Phys.: Condens. Matter*. **2006**, 18, 7135–7144

14. R Ang, Y P Sun and W H Song. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 5206–5212
15. K. W. Song and K. T. Lee. *Ceram. Int.*, **2011**, 37, 573-577.
16. X L Wang and E. Takayama-Muromachi. *Phys Rev*, 2005, B72, 064401
17. Hui Lou, Yuping Ge, Ping Chen, Minghua Mei, Futai Ma and Guanglie Lü. *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2097-2101
18. S. B. Adler. *Solid State Ionics.*, **1998**, 111, 125-134.
19. B. C. H. Steele. *Solid State Ionics.* **1996**, 86–88, 1223–1234.
20. M. Al Daroukh, V. V Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, and I. A. Raj. *Solid State Ionics*, **2003**, 158, 141–150.
21. V. V Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques. **1999**, 9, 2623-2629.
22. C. Jin and J. Liu, *J. Alloy. Compd.*, **2009**, 474, 573-577.
23. D. Grandjean and M.T. Weller. *Mat. Res. Bull.*, **1993**, Vol 28, 685-692.

4.  $(Eu,Sr)_3(Co,Mn/Fe)_2O_7$







En este capítulo presentamos la síntesis y caracterización de nuevas fases pertenecientes a la serie homóloga de Ruddlesden-Popper (R-P),  $(Eu,Sr)_{n+1}(Co,Mn/Fe)_nO_{3n+1}$  con termino  $n = 2$  [1, 2, 3]. En este tipo de materiales, la estructura se puede describir como bloques de dos octaedros  $(Eu,Sr)_2(Co,Mn/Fe)_2O_6$  tipo perovskita alternandos con una capa Eu/Sr-O tipo NaCl a lo largo del eje c. Como mencionamos anteriormente, el eje central de este trabajo se basa principalmente en la obtención de nuevos materiales basados en Cobalto y Estroncio por varios métodos de síntesis así como su caracterización microestructural y estudio de sus propiedades físicas.

#### ***4. Síntesis y caracterización estructural***

##### ***4.1 $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$***

###### ***4.1.1 Síntesis.***

El compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  ha sido preparado mediante el método cerámico, seguido de un enfriamiento rápido. Para la síntesis de la muestra se ha utilizado como productos de partida el  $Eu_2O_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $Co_3O_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $SrCO_3$  (Sigma Aldrich 99.99%) y el  $MnO_2$  (Sigma Aldrich 99.99%).

El  $SrCO_3$  se ha calentado a 200 °C durante 10 horas antes de ser utilizado para evitar la carbonatación que ocurre a temperatura ambiente. Se han pesado cantidades estequiométricas de los compuestos de partida para formar una mezcla homogénea mediante molienda que es posteriormente calentada a 900 °C durante 12 h para la descarbonatación. Posteriormente, la muestra ha sido molida nuevamente, empastillada y calentada a 1200 °C durante 48 horas al aire.

#### 4.1.2 Difracción de rayos X

Se ha estudiado por difracción de rayos X la evolución con la temperatura y tiempo de la muestra para determinar las condiciones de temperatura y tiempo más adecuadas para la obtención de la fase pura. En la Figura 4.1.1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X experimental y la diferencia entre los datos observados y calculados. Los parámetros estructurales finales obtenidos tras el refinamiento se muestran en la Tabla 4.1.1. La Tabla 4.1.2 muestra algunas distancias interatómicas seleccionadas. El refinamiento de la estructura confirma que el compuesto obtenido es isoestructural con el compuesto  $Eu_2SrFe_2O_7$  [4] que constituye en termino  $n=2$  de la serie Ruddlesden-Popper. En la Figura 4.1.2 se muestra una representación esquemática de la estructura  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ .

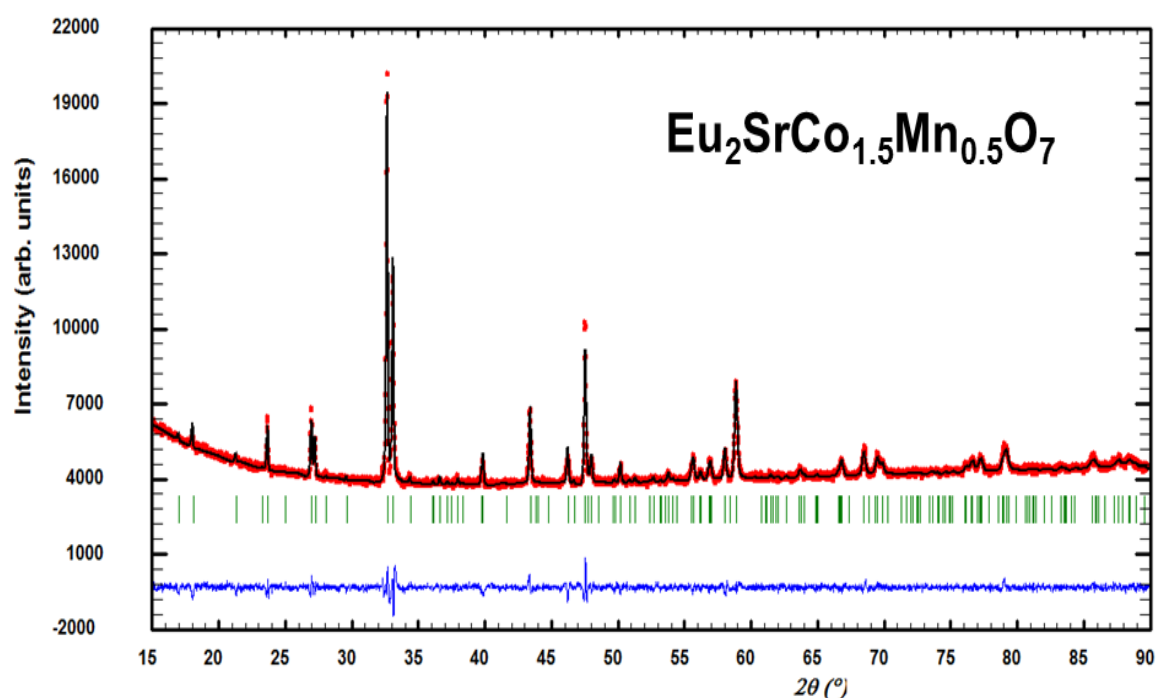


Figura 4.1.1. Diagrama de difracción de rayos X experimental correspondiente al compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  (puntos rojos), calculado (línea de color negro sólido) y la diferencia entre ambos (línea azul en abajo). Las barras verticales (verde) indican las posiciones de los picos de Bragg.

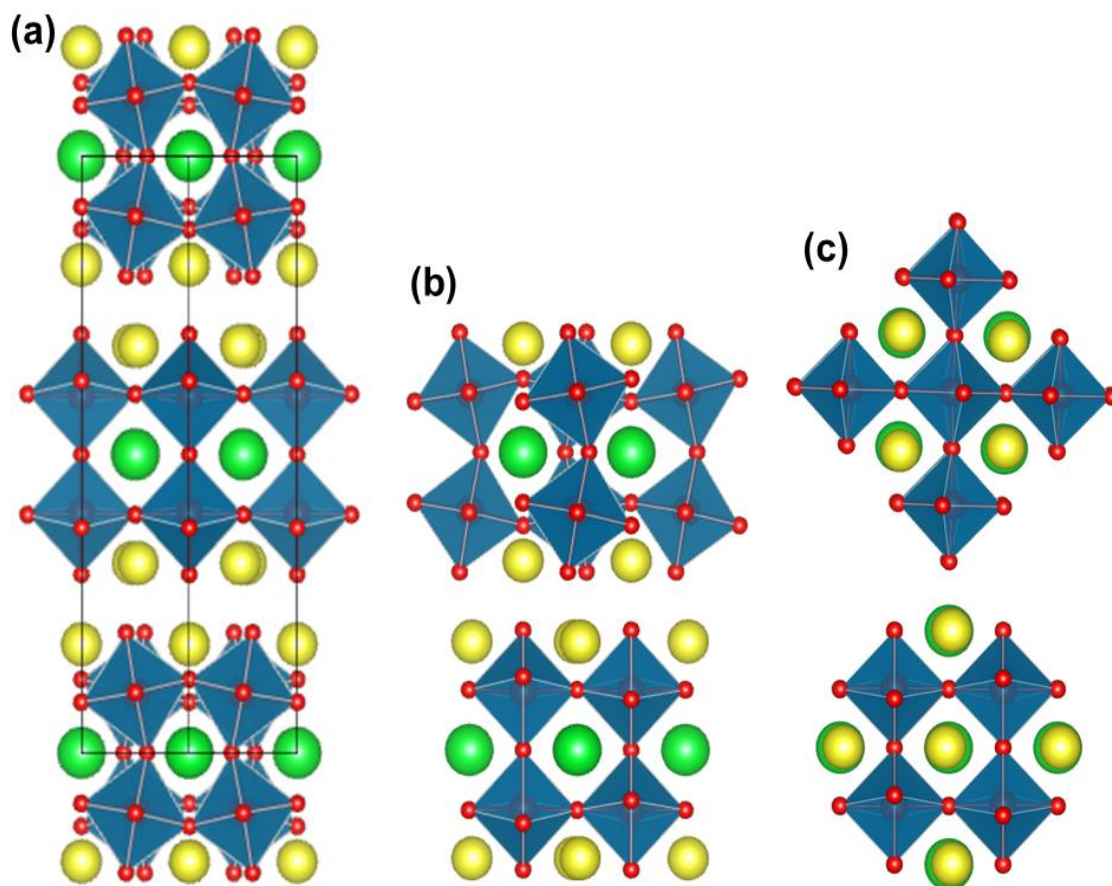


Figura 4.1.2 (a) Representación esquemática a lo largo de la dirección  $[110]$  de la estructura  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ , (b) vista a lo largo  $[1-10]$  de los bloques de perovskita y (c) la vista a lo largo del eje  $c$  de los bloques. Co y Mn se encuentran en el centro de octaedros azul y los átomos de oxígeno están en las esquinas del octaedro (bolas pequeñas rojas), las bolas verdes representan los iones de Sr mientras los amarillos corresponden a Eu.

En los bloques tipo perovskita cúbica (bloques de octaedros compartiendo vértices), se produce la inclinación de los poliedros  $BO_6$  con un Glazer  $[5] (a^-a^0c^0)$  (bloque de la parte inferior de la celda unidad Figura 4.1.2 a) y  $(a^0a^-c^0)$  (bloque situado en el medio de la celda Figura 4.1.2 b).

Del mismo modo, en otras perovskitas laminares como la hexagonal del tipo 12R de  $Sr_3NdNb_3O_{12}$ , los octaedros de los bloques de tres capas se inclinan a lo largo de los ejes cartesianos x, y, z de la sub-celda pseudo-cúbico que está de acuerdo con el sistema de inclinación ( $a^-a^-a^-$ ) [6].

*Tabla 4.1.1: Parámetros estructurales correspondiente a  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  obtenidos a partir de los datos del refinamiento del diagrama de difracción de rayos X.*

<b>a (Å)</b>	5.4011(2)	<b>O(1) posición 8h</b>	
<b>c (Å)</b>	19.6054(9)	<b>z</b>	0.399(2)
<b>Eu posición 8j</b>		<b>Occ.</b>	1.02(4)
<b>x</b>	0.2365(7)	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.61(8)
<b>z</b>	0.1820(6)	<b>O(2) posición 8j</b>	
<b>Occ.</b>	1.00	<b>x</b>	0.294(3)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.56(5)	<b>z</b>	0.299(1)
<b>Sr posición 4f</b>		<b>Occ.</b>	1.00(3)
<b>x</b>	0.2487(6)	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.61(8)
<b>Occ.</b>	1.00	<b>O(3) posición 4e</b>	
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.58(6)	<b>z</b>	0.085(4)
<b>Co/Mn posición 8j</b>		<b>Occ.</b>	0.99(2)
<b>x</b>	0.2467(5)	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.61(8)
<b>z</b>	0.4011(7)	<b>O(4) posición 4e</b>	
<b>Occ. Co/Mn</b>	0.75/0.25	<b>z</b>	0.377(3)
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.54(4)	<b>Occ.</b>	1.02(3)
		<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.61(8)

El Grupo especial P4 <sub>2</sub> /mmn (#136): 4e (0 0 z), 4f (x x 0), 4g (x -x 0), 8h (0 ½ z), 8j (x x z)  $\chi^2 = 2.59$ , R <sub>wp</sub> = 2.44%, R <sub>exp</sub> = 1.51%, R <sub>B</sub> = 4.91%	<b>O(5) posición 4g</b>	
	<b>x</b>	0.304(4)
	<b>Occ.</b>	1.01(2)
	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	0.61(8)

**Tabla4.1.2: Información estructural Seleccionado para Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub> obtenida a partir de los datos de refinamiento de PDRX. Los ángulos se expresan en grados y las distancias en Å, una distorsión  $\Delta$  de los poliedros BO<sub>n</sub> se da como  $\Delta = 1/n \sum_{j=1,n} \{(d_n - \langle d(B-O) \rangle) / \langle d(B-O) \rangle\}^2$  y  $t = \langle r(A) \rangle + r(O) / \sqrt{2} \langle r(B) \rangle + r(O)$ .**

<b>Eu</b>	<b>O(1)</b>	<b>2.487(8) x 2</b>	<b>promedio Sr-O</b>	<b>2.615(6)</b>
<b>distorsión SrO<sub>8</sub></b>				
	<b>O(2)</b>	<b>2.335(7)</b>	<b>×10<sup>-4</sup></b>	<b>26.657</b>
	<b>O(2)</b>	<b>2.429(8) x 2</b>	<b>Co/Mn</b>	<b>O(1) 1.910(4) x 2</b>
	<b>O(3)</b>	<b>2.624(7)</b>		<b>O(2) 2.034(4)</b>
	<b>O(4)</b>	<b>2.322(7)</b>		<b>O(3) 1.959(6)</b>
<b>promedio Eu-O</b>		<b>2.444(7)</b>		<b>O(4) 1.938(4)</b>
<b>distorsión EuO<sub>7</sub></b>		<b>15.067</b>		<b>O(5) 1.975(4)</b>
	<b>×10<sup>-4</sup></b>			
<b>Sr</b>	<b>O(1)</b>	<b>2.751(5) x 4</b>	<b>promedio Co/Mn-O</b>	<b>1.954(5)</b>
<b>distorsión (Co/Mn)O<sub>6</sub></b>				
	<b>O(3)</b>	<b>2.529(6) x 2</b>	<b>×10<sup>-4</sup></b>	<b>6.746</b>
	<b>O(5)</b>	<b>2.431(6) x 2</b>	<b>ángulo de inclinación<sup>a</sup></b>	<b>20.3(1)</b>
A lo largo del eje [110] pseudocúbico en un bloque de perovskita de dos capas y a lo largo de [-110] dirección en bloques adyacentes.				

De acuerdo con los resultados obtenidos por DRXP, la muestra de composición  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  es un compuesto puro ya que todos los máximos se pueden indexar a una celda tetragonal con grupo espacial  $P 4_2/mnm$  y parámetros de red  $a = 5.4011 (2) \text{ \AA}$  and  $c = 19.6054 (8) \text{ \AA}$ .

#### ***4.1.3 Estabilidad térmica en aire.***

Se han realizado ciclos de calentamiento-enfriamiento en aire desde  $0^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  del óxido preparado, para estudiar posibles variaciones en su contenido en oxígeno que puedan afectar a las propiedades físicas. En la Figura 4.1.3 se muestran el análisis termogravimétrico correspondiente al  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ . Durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento no hay variaciones importantes en el contenido en oxígeno de este compuesto. Para todo el margen de temperatura estudiado, el contenido en oxígeno del óxido corresponde a  $\sim 7$ .

Por otro lado, el refinamiento no muestra presencia de vacantes aniónicas en la subestructura, ya que en el refinamiento se establece un factor de temperatura para cada tipo de átomo con el mismo para todas las posiciones del oxígeno. De esta manera, es posible refinar las posiciones y ocupaciones de todos los átomos, lo cual nos da información sobre la ocupación de todos los sitios incluyendo los átomos de oxígeno. Además, la valoración química confirma este resultado ya que el contenido en oxígeno obtenido corresponde a  $6.99 (3)$ .

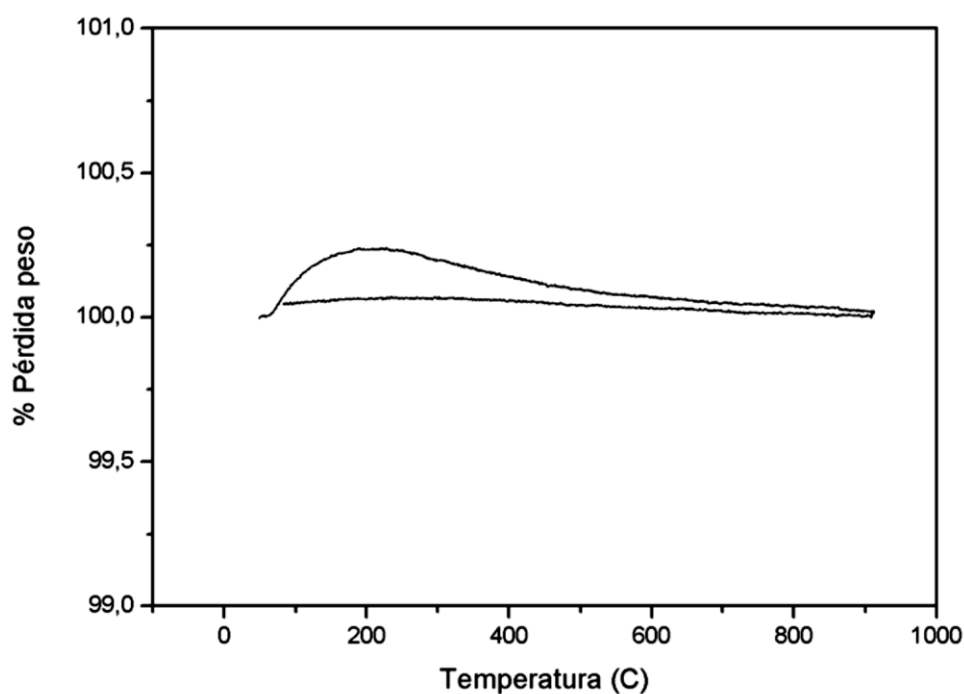
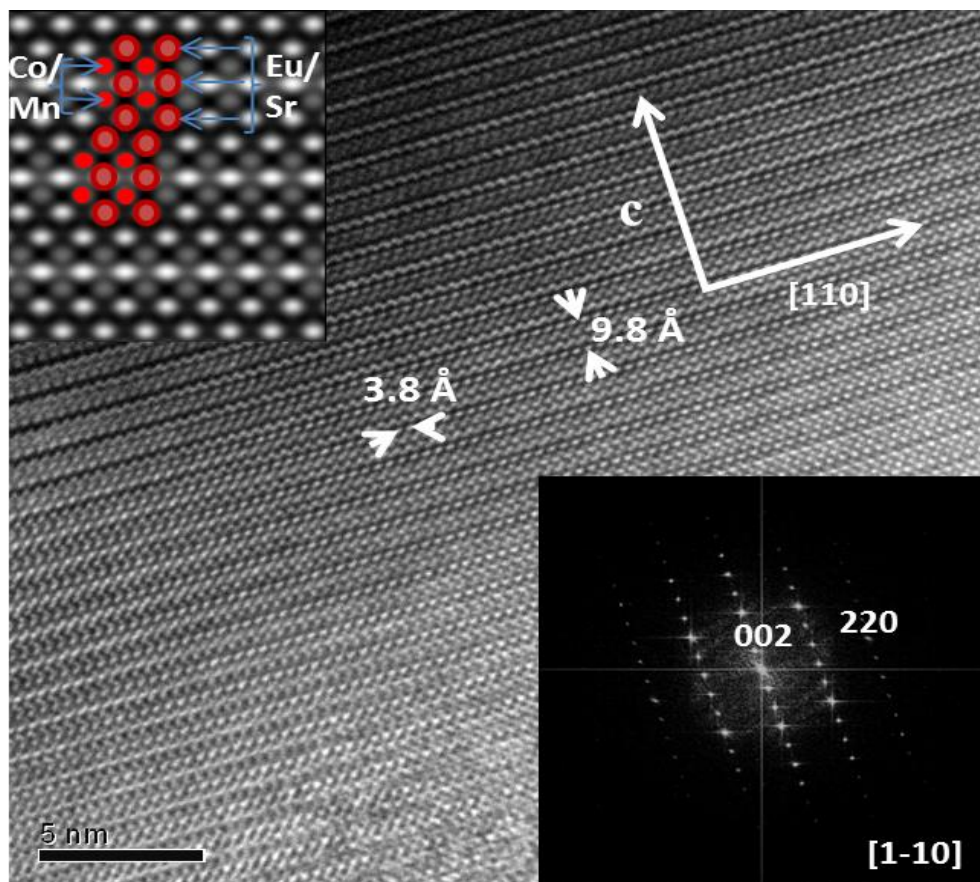


Figura 4.1.3 Representación gráfica del ATG en aire de  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ .

#### 4.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Se ha realizado difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopía de alta resolución (HRTEM) a lo largo de todo el cristal de  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  para reconstruir totalmente los espacios recíproco y real, a lo largo de los ejes de zona [1-10] y [010] como se muestra en las Figuras 4.1.4 y 4.1.5, respectivamente. Todas las reflexiones pueden ser indexadas de acuerdo a la red tetragonal primitiva determinada por DRXP ( $a = 5.4 \text{ \AA}$  y  $c = 19.6 \text{ \AA}$ ). Las condiciones de reflexión observadas en SAED confirman las simetrías deducidas por DRXP. La micrografía HRTEM tomada a lo largo del eje de zona [1-10] (Figura 4.1.4) muestra un material aparentemente bien ordenado con distancias interplanares de  $3.8 \text{ \AA}$  y  $9.8 \text{ \AA}$ , correspondientes a  $d_{110}$  y  $d_{002}$  respectivamente.

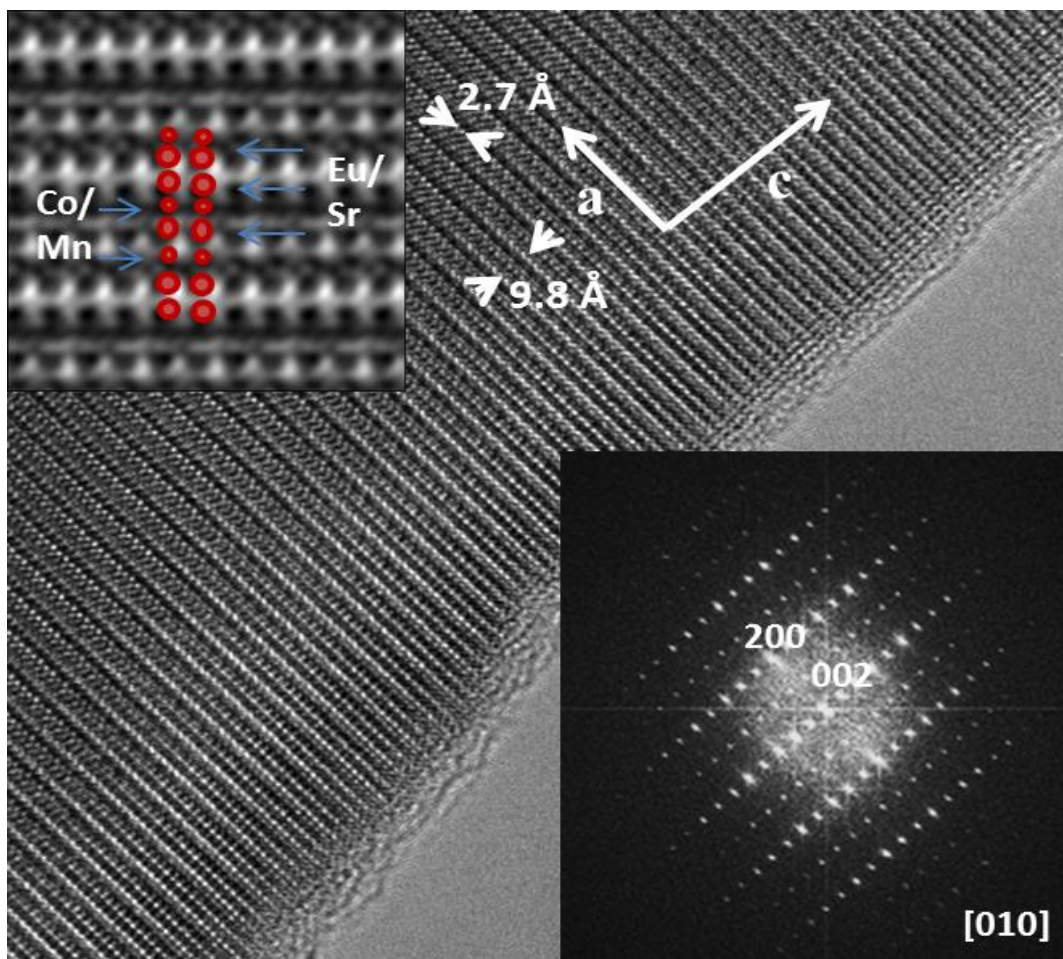




**Figura 4.1.4.** Imagen HRTEM correspondiente a  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  a largo eje de zona  $[1-10]$ . Se muestran insertadas, Transformación Fourier (FT) y la Ampliación de la imagen en donde se superponen los átomos.

La variación de contraste en esta imagen corresponde a puntos brillantes alternando con otros menos brillantes, asociados a los átomos de Sr / Eu que alternan con Co / Mn a lo largo del eje de zona  $[001]$ , como se muestra en la imagen insertada en la Figura 4.1.4. Dicha variación de contraste es característica del miembro  $n = 2$  de la serie Ruddlesden-Popper como ha sido reportado en otros estudios [1]. No hay evidencia de microdominios, ni se observaron efectos adicionales ni dispersión difusa que podrían ser una señal de orden adicional.

La imagen de HRTEM a lo largo de la dirección [010] (Figura 4.1.5) corresponde a un material aparentemente bien ordenado con distancias interplanares de 2.7 Å y 9.8 Å, correspondientes a  $d_{200}$  y  $d_{002}$  respectivamente.



**Figura 4.1.5** Imagen HRTEM de  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  a largo eje de zona [010]. Insertadas, espectáculos, correspondiente óptica de transformación Fourier (FT) y la Ampliación de la imagen en donde se superponen los átomos.

Se ha realizado la transformada de Fourier para evaluar la posible presencia de diferentes dominios que pudieran mostrar la existencia de orden o intercrecimiento de los diferentes miembros adicionales de la serie Ruddlesden- Popper. Sin embargo, todo el cristal parece homogéneo y no se observa ningún miembro adicional R-P.

Desafortunadamente, otras características estructurales fuertemente relacionadas con las propiedades eléctricas (en particular, con conducción iónica), tales como la existencia de vacantes de aniones y los aniones oxígenos intersticiales, no se pueden determinar usando difracción de rayos X. No obstante, un estudio de la imagen ABF-STEM parece indicar la probable presencia de iones de oxígeno intersticiales situados entre dos planos Eu-O. El contraste difuso en el centro de cuatro columnas del Eu-O, indicado por las flechas azules en la Figura 4.1.5, se observa en la imagen ABF-STEM a lo largo del eje [010] (Figura 4.1.6.b) y puede estar relacionado con la posición de algunos átomos de oxígeno.

Para tener más detalle de la estructura del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  se ha realizado un estudio HAADF y ABF-STEM con resolución atómica. La proyección de la imagen STEM -HAADF proporciona imágenes de la estructura cristalina que en la mayoría de los casos son directamente interpretables. El contraste es aproximadamente proporcional al promedio de  $Z^n$  ( $n \sim 1.7$ ) de las columnas atómicas [7, 8]. Sin embargo, el oxígeno y otros elementos ligeros presentes en las columnas son muy poco visibles en presencia de átomos más pesados.

En la Figura 4.1.6.a se muestra una imagen de STEM -HAADF a lo largo de la dirección [010]. Las columnas determinadas correspondientes a Eu, Sr y Co/Mn, se observan claramente dispuestas en orden a un intercrecimiento a lo largo del eje c. Los puntos más brillantes están relacionados con los cationes más pesados como el Eu, mientras que los de intensidad intermedia son de Sr. Los menos intensos corresponden a los cationes de Mn y Co. Estas características estructurales están de acuerdo con las reportadas para  $Eu_2SrFe_2O_7$  [4].

El modelo de imágenes expuesto en la Figura 4.1.6.b pone de manifiesto de manera fiable las dos columnas de átomos ligeros y átomos pesados [9, 10]. En comparación con la imagen HAADF, las dos columnas de átomos ligeros y átomos pesados aparecen como puntos oscuros [11, 12]. Sin embargo, esta técnica de imagen no nos da una correspondencia directa entre el contraste y  $Z^n$  ( $n \sim 1.7$ ) como HAADF.

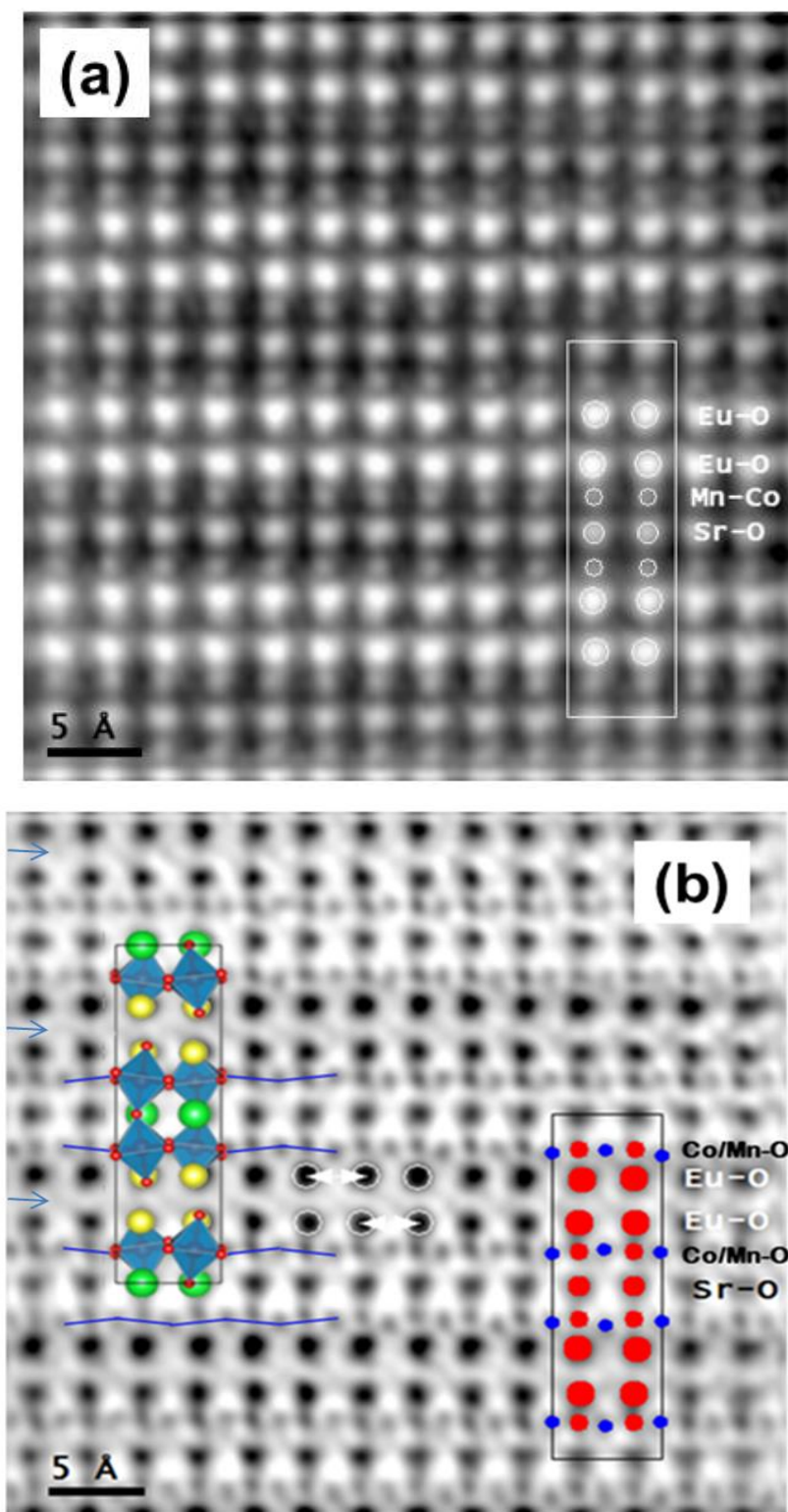


Figura 4.1.6. (a) la imagen del HAADF correspondiente a  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  a lo largo del eje  $[0\ 1\ 0]$ . Se ha introducido un modelo esquemático para la posición catiónico. (b) ABF imagen donde los catiónicos están en rojo y los átomos de oxígeno correspondientes están en azul. Los iones de oxígeno intersticiales se indican por flechas azules.



En cualquier caso, los modelos estructurales obtenidos por ambas técnicas concuerdan. Aún más, los átomos de oxígeno han sido observados como puntos débiles pero claramente resueltos. Una proyección esquemática del modelo estructural del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  representada en la imagen en la Figura 4.1.6.b ayuda a interpretar los contrastes observados.

Curiosamente, las posiciones de oxígeno aparecen suficientemente claras en la imagen experimental para poner de manifiesto detalles estructurales complejos, como la inclinación de los octaedros  $BO_6$  ( $B = Co, Mn$ ). La visualización directa de la inclinación octaédrica en óxidos de tipo perovskita por ABF-STEM se ha reportado anteriormente por Aso et al. [13].

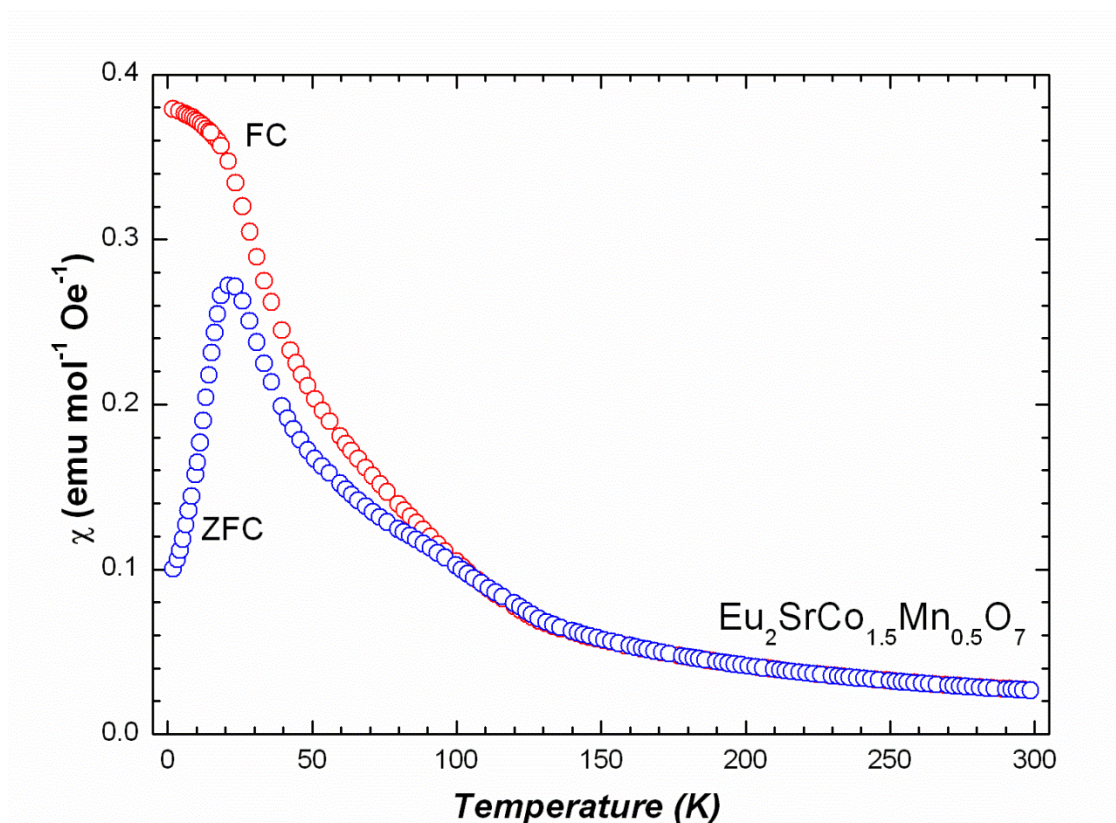
Según los resultados anteriores hemos desarrollado un modelo estructural del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  basado en la estructura  $Eu_2SrFe_2O_7$  ( $n = 2$  miembro de la serie RP de compuestos en capas) con simetría  $P 4_2/mnm$  [4]. Los datos de difracción de rayos x se han utilizado para confirmar la validez de este modelo, derivado de las otras técnicas, para una descripción completa de la estructura del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ .

La ordenación parcial de los iones  $Sr^{2+}$  y  $Ln^{3+}$  en óxidos de R-P similares al  $Sr_{2-x}Ln_xMn_2O_7$  en los dos sitios del catión-A ha sido ampliamente estudiada. Los cationes  $Ln^{3+}$  más pequeño, se encuentran principalmente en las capas tipo NaCl, mientras que el  $Sr^{2+}$  más grande, se sitúa preferentemente en los sitios- A de los bloques de la perovskita [14]. Así, la distribución del Sr / Eu en dos sitios-A cristalográficamente distintos fue refinado y se determinó el ordenamiento catiónico. Sin embargo, no se detectó evidencia de orden Co/Mn en la subred B, ambos cationes se distribuyen al azar en los sitios octaédricos.

#### 4.1.5 Caracterización magnética

El comportamiento magnético de los óxidos se relaciona con los estados de oxidación del metal, localización de la carga y fenómenos de orden, los cuales también están relacionados con las propiedades de transporte. Por lo tanto, las medidas magnéticas pueden ayudar a comprender las propiedades de un material.

La Figura 4.1.7 muestra la susceptibilidad magnética frente a la variación de la temperatura (T), enfriando sin campo ZFC (curva azul) y con campo FC (curva roja).



**Figura 4.1.7** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el óxido  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  medida con un campo aplicado de 100 mT.

La medida se ha realizado entre 2 y 300 K con un campo aplicado de 100 mT, ambas curvas muestran un comportamiento paramagnético desde la temperatura ambiente hasta

150 K siguiendo la ley de Curie-Weiss  $\chi=C/(T-\theta)$ . El mejor ajuste de los datos según esta ley da un valor de  $C=7.241 \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  y  $\theta=25.2 \text{ K}$ .

El valor del momento magnético calculado a temperatura ambiente para la muestra  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$ ,  $\mu = \sqrt{\chi T} = 7.95 \text{ } \mu\text{B}$ , indica la presencia de momentos magnéticos de electrones localizados al contrario de lo observado en otros materiales de cátodo SOFC con alta conductividad electrónica [15]. Sin embargo, este valor del momento magnético total es incompatible con la suma de los momentos magnéticos individuales de los cationes en la muestra. El valor del momento magnético total es superior al esperado si se supone que existe un único estado de espín para el  $\text{Co}^{3+}$  con coordinación octaédrica. Por lo tanto, para este óxido el  $\text{Co}^{3+}$  deberá presentar un estado mixto de spin, que probablemente consiste en estados de bajo espín (LS) y de alto espín (HS) [16].

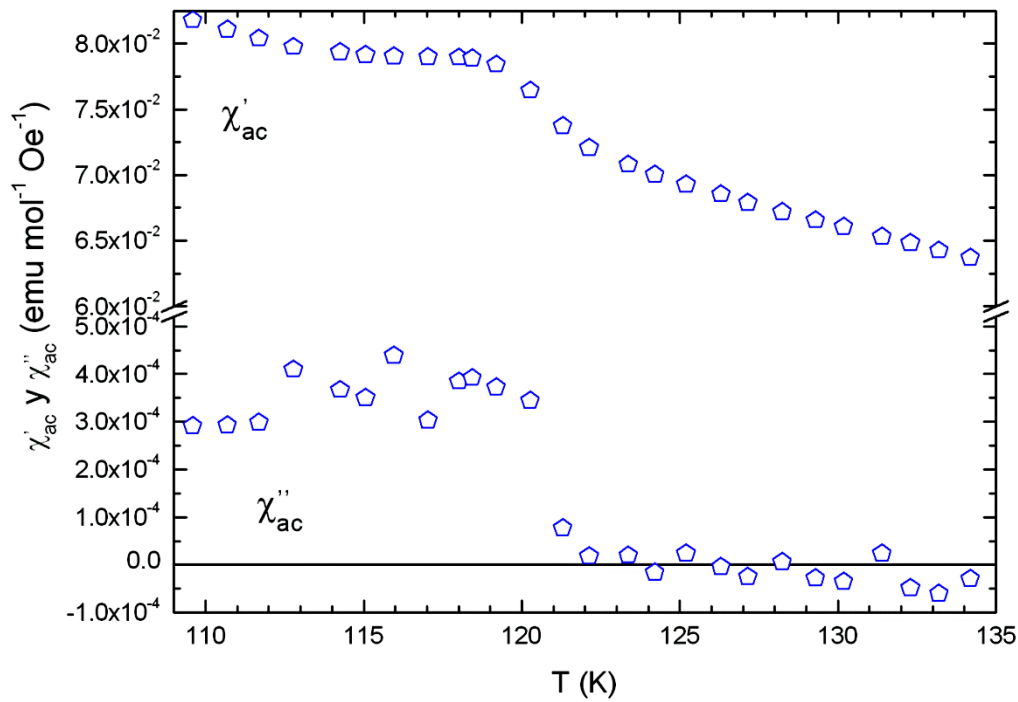
La coexistencia de estos dos estados de espín (uno de ellos diamagnético) junto con la distribución aleatoria de los átomos del cobalto y manganeso en las dos laminas octaédricas del bloque perovskita, juega un papel importante en el comportamiento magnético observado a baja temperatura.

Como se muestra en la Figura 4.1.7 la curva de susceptibilidad aumenta a partir de 150K, aumento que se acelera a partir de 135 K coincidiendo las curvas de ZFC y FC hasta  $\sim 100 \text{ K}$ . Por debajo de esta temperatura la curva de ZFC muestra un hombro a  $\sim 94 \text{ K}$  que a continuación aumenta el valor de la susceptibilidad para alcanzar un máximo alrededor de  $21 \text{ K}$  a partir del cual cae. La curva FC, sin embargo, aumenta en todo el margen de temperatura y por debajo de  $21 \text{ K}$  el crecimiento de la curva disminuye fuertemente.



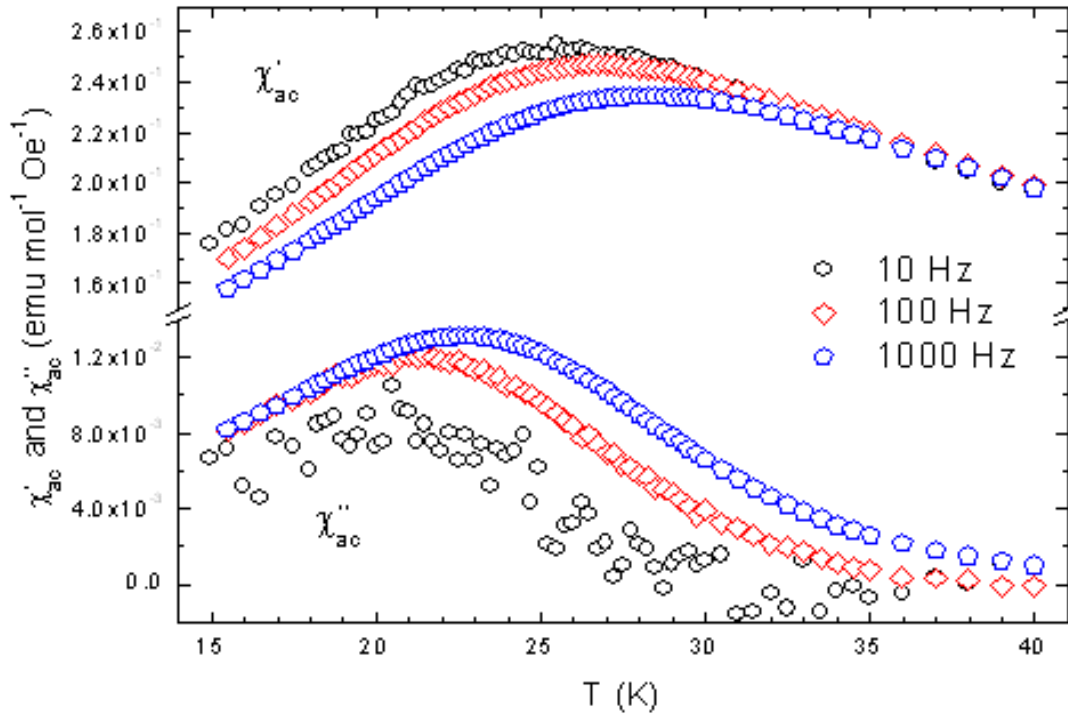
El primer fenómeno magnético observado a 135 K, se refleja claramente en las variaciones de la susceptibilidad magnética con campo magnético alterno  $\chi_{ac}$  con la temperatura (Figura 4.1.8), ya que al disminuir la temperatura por debajo de 150K la parte real de  $\chi'_{ac}$  muestra un ligero incremento a ~123 K seguido por un pequeño máximo a 118 K. Además, se observa una absorción muy débil a 120 K en la parte imaginaria de  $\chi''_{ac}$ .

Estas características son independientes de la frecuencia de medición lo que podría indicar la aparición de ferromagnetismo alrededor de 121 K asociado a la interacción de súper-intercambio de  $Mn^{4+}-O-Co^{2+}$  [17]. En este sentido, la temperatura de síntesis y el proceso del enfriamiento permite la coexistencia de  $Co^{2+}$  y  $Mn^{4+}$ , junto con  $Co^{3+}$  y  $Mn^{3+}$  [18]. Este hecho está de acuerdo con la transición magnética observada a  $T_c = 121$  K y con los resultados de HRTEM. Con todo ello, podemos asumir que la interacción ferromagnética se produce a corto alcance en regiones aisladas del cristal, embutidas en una matriz formada principalmente por cationes  $Co^{3+}$  (LS / HS) con una cierta cantidad de cationes  $Mn^{3+}$  distribuidos al azar [19, 20].



**Figura 4.1.8.** Parte real de la susceptibilidad magnética ac  $\chi'_{ac}$  y la parte imaginaria  $\chi''_{ac}$  frente a la temperatura en el rango de 108 a 135 K, medida en un campo magnético de 0,35 mT con 1.000 Hz.

Por último, en la Figura 4.1.9 se muestra las variaciones de  $\chi'_{ac}$  y  $\chi''_{ac}$  con la temperatura y la frecuencia (f), observándose un máximo ancho a 21 K tanto en la parte real como en la parte imaginaria de la  $\chi_{ac}$ . La parte real de la susceptibilidad  $\chi'_{ac}$  presenta un máximo ancho centrado a 21 K, que se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la frecuencia, mientras que su intensidad disminuye. También la parte imaginaria de la susceptibilidad  $\chi''_{ac}$  muestra un máximo ancho centrado a temperaturas más bajas que  $\chi'_{ac}$ , desplazándose a su vez hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la frecuencia. Este comportamiento es característico del comportamiento vidrio de espín y del comportamiento super-paramagnético.



*Figura 4.1.9. La susceptibilidad magnética ac de la parte real  $\chi'_{ac}$  y la parte imaginaria  $\chi''_{ac}$  frente a la temperatura en el rango de 15-40 K, medida en un campo de conducción de 0,35 mT con las frecuencias de 10, 100 y 1000 Hz.*

El valor del desplazamiento de la frecuencia es  $\sim 0.056$ , calculada según la expresión  $\Delta T_{\max}(T_{\max})^{-1}[\Delta(\log f)]^{-1}$ , este valor está asociado a un comportamiento vidrio de espín sin electrones de conducción [21]. El estado de vidrio de espín en este caso puede ser debido a interacciones entre los regiones ferromagnéticas mencionadas anteriormente o a la presencia de frustraciones magnéticas asociadas al desorden  $Co^{3+}/Mn^{3+}$  de la matriz introducidas por la competencia entre interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas (por ejemplo, competencia en las interacciones de superintercambio entre  $Co^{3+}(HS)-O-Mn^{3+}$  y  $Co^{3+}(HS)-O-Co^{3+}(HS)$ ).

#### 4.1.6 Caracterización electroquímica.

La muestra  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  se ha preparado por enfriamiento rápido desde temperatura alta ( $1200^{\circ}C$ ), por lo que es importante comprobar si aparece alguna fase metaestable en las condiciones de trabajo del IT-SOFC. Para ello, una pequeña cantidad del material se trata a  $800^{\circ}C$  durante varios días (14 días) y se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. El diagrama de DRXP correspondiente, permite descartar cualquier descomposición. Además, los análisis de TGA en atmósfera oxidante desde temperatura ambiente a  $900^{\circ}C$ , manifiestan que no hay pérdida o aumento significativo de oxígeno en el material en los diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Para la utilización de estos materiales como componentes de electrodos IT-SOFC, hemos estudiado la estabilidad química con el electrolito utilizado, CGO ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ ).

En la Figura 4.1.8 se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad química ( $900^{\circ}C$  durante 12 horas) en aire entre el electrodo: electrolito (50:50 wt %), observándose únicamente los máximos correspondientes a las fases  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  (azul) y  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (rojo). El óxido  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  presenta una excelente estabilidad con el electrolito descartando reacciones o descomposiciones del electrodo y electrolito.

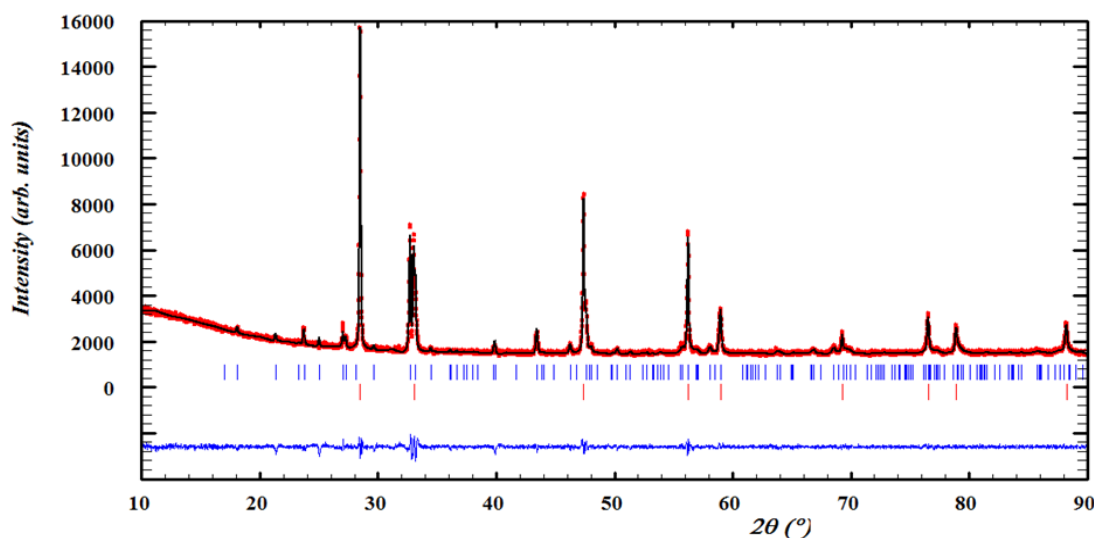


Figura 4.1.8 DRXP-patrón de  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  + CGO (barras azules) y CGO (barras rojas).

En la Figura 4.1.9.a se muestra el espectro de impedancia de una celda simétrica  $SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7/CGO/SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  medida en aire a 700 °C. La resistencia  $R_e$  corresponde a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito (principalmente al transporte total de los iones en el electrolito), y la resistencia  $R_p$  es la resistencia de polarización asociada a todos los procesos que se dan en el electrodo, transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito (alta frecuencia) y el proceso de reducción de  $O_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo (baja frecuencia) [22]. En la Figura 4.1.9.b se muestra la variación del valor de ASR en función de la temperatura para el material medido en el intervalo de temperaturas entre 500-700 °C. Los valores de ASR han sido determinados mediante los espectros de impedancia. Estos valores de ASR son los más bajos reportados para un óxido de R-P. En este sentido, se ha obtenido un valor de  $ASR=0.15 \Omega \cdot cm^2$  a 700 °C, valores similares solamente se han obtenidos a 800 °C para los óxidos  $La_4Ni_{2.6}Co_{0.4}O_{10+\delta}$  [23] y  $SrNdCoO_{4+\delta}$  [24]

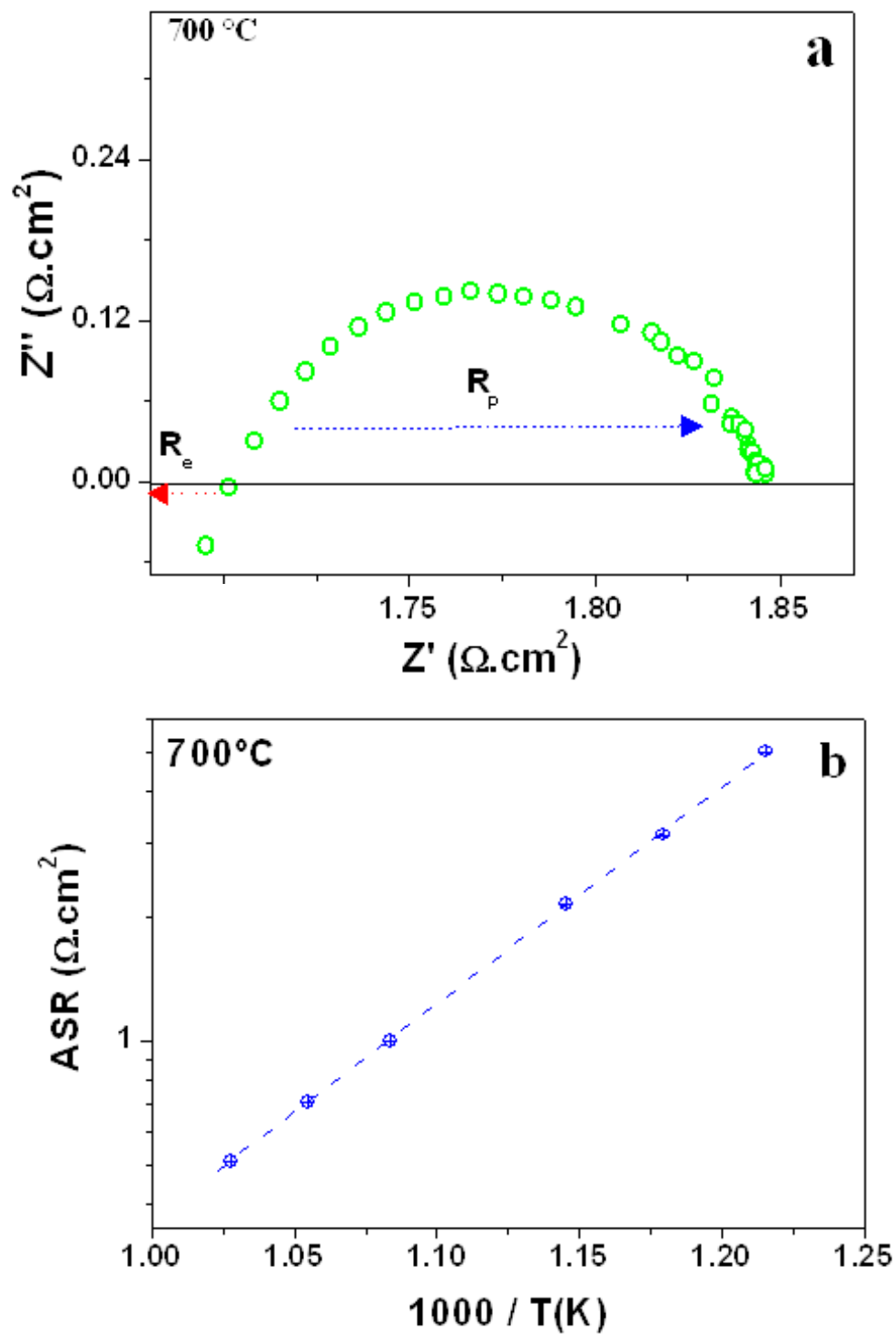
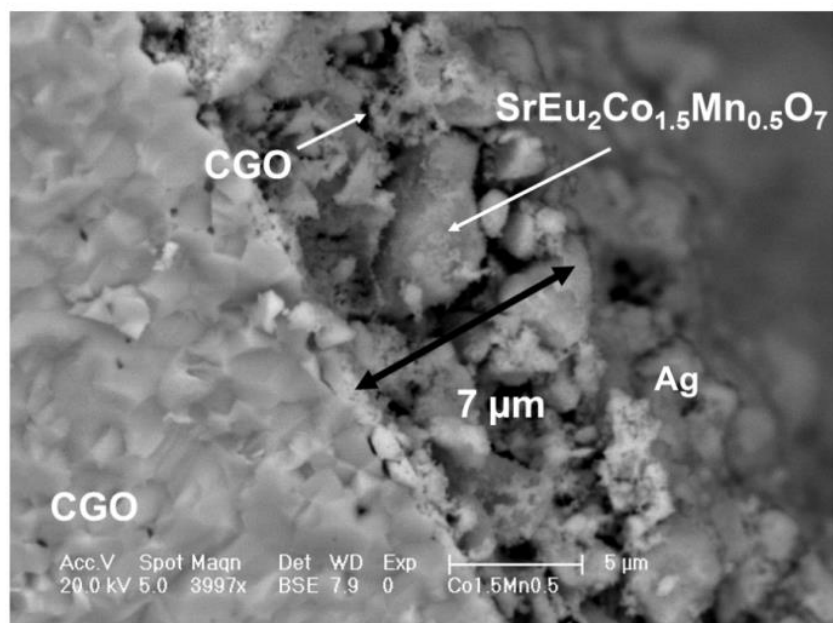


Figura 4.1.9 (a) Espectro de impedancia para MCEE / CGO celda simétrica a 700 °C en aire. (b) Arrhenius diagrama de los valores de la resistencia-área específica (ASR), obtenido a partir de los espectros de impedancia de la celda simétrica  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  / CGO.

Los valores más bajos de ASR se observan en  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  [25]. Este material presenta estructura perovskita y sufre variaciones importantes en el contenido de oxígeno con la temperatura, provocando altos coeficientes de expansión térmica. Aunque el óxido  $SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  no pierde oxígeno por el calentamiento en aire hasta 900 °C, muestra altos coeficientes de expansión térmica ( $\alpha_a = 8.2 (6) 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_c = 40.1 (4) 10^{-6} K^{-1}$ ) a lo largo del eje c debido a la ausencia de las vacantes aniónicas [26] en los bloques de perovskita.

En la Figura 4.1.10 se muestra la imagen SEM de la sección transversal de una celda simétrica  $SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7/CGO/ SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  (70:30 wt %) tras realizar las medidas de impedancia a las diferentes temperaturas. Se observa buena adherencia y se confirma que no se introduce Ag en el electrodo así como la ausencia de fases secundarias. Se observan dos tipos de partículas con distinta morfología, unas partículas de mayor tamaño correspondientes al material en estudio y otras partículas de tamaño inferior correspondientes al electrolito que cubren a las primeras.



*Figura 4.1.10. SEM micrografía de (70:30wt %) cátodo  $SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7/CGO/SrEu_2Co_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ .*

#### **4.1.7 Conclusiones.**

El compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  se ha preparado y estudiado como material de cátodo prospectivo para SOFC. La estructura cristalina se ha determinado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. La distribución del Sr /Eu entre los dos sitios A cristalográficamente distintos ha sido refinado y se ha determinado el ordenamiento catiónico. La inclinación de los poliedros Co /  $MnO_6$  ocurre en los bloques cúbicos de perovskita similares. Estas características han sido confirmadas por HAAD y el estudio de STEM ABF.

Las propiedades magnéticas pueden entenderse sobre la base de la distribución aleatoria de  $Co^{3+}$  y iones  $Mn^{3+}$  + junto a un ordenamiento a corto alcance de iones  $Co^{2+}$  y  $Mn^{4+}$  donde tiene lugar la formación de clúster ferromagnéticas ( $T_C \approx 121$  K). A



continuación 21 K se observa un comportamiento magnético que se puede relacionar con la formación de vidrio de spin.

Se ha estudiado también la estabilidad térmica y química del compuesto en con el fin de realizar la caracterización electroquímica del este óxido y evaluarlo como material de cátodo para SOFC. Las medidas de impedancia en las celdas simétricas utilizando este material como electrodo, muestran los valores de ASR más bajos registrados hasta el momento para un óxido de RP con  $n=2$  ( $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at  $700^\circ\text{C}$  in air), lo que demuestra una importante actividad catalítica del material para la reducción de oxígeno, característica de conductores mixtos.

A continuación, se expone la síntesis de una fase nueva también pertenecientes a la serie homologa de Ruddlesden-Popper (R-P) con termino  $n = 2$  pero al sustituir el Co por Fe  $(Eu, Sr)_{n+1}(Co, Fe)_nO_{3n+1}$ . Se ha realizado su caracterización mediante diferentes técnicas. Al realizar la caracterización electroquímica para el óxido  $(Eu, Sr)_{n+1}(Co, Mn)_nO_{3n+1}$  como materiales de cátodo para IT-SOFC se han obtenido los valores más bajos de ASR registrados hasta el momento para un óxido de RP con  $n=2$  ( $0.15 \Omega \text{ cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$  in air). Las ventajas que tienen este tipo de óxidos para ser utilizados como cátodos en IT-SOFC han favorecido la búsqueda de nuevas fases con valores de ASR más bajos al sustituir el Co por Fe.

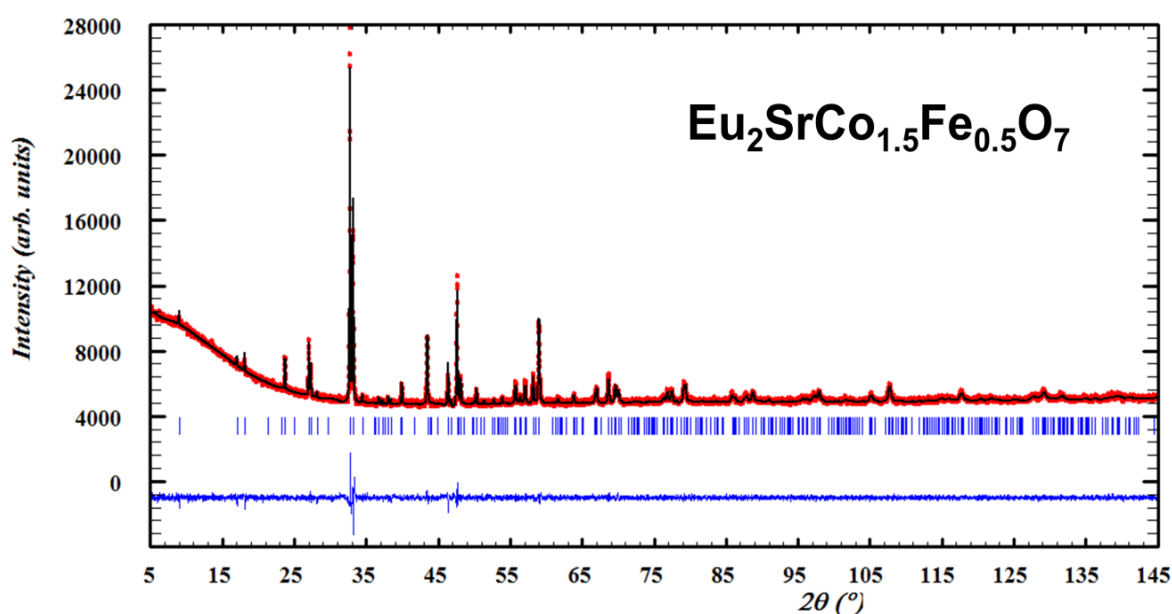
#### ***4.2 $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ .***

##### ***4.2.1 Síntesis.***

El compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  ha sido preparado mediante el método sol-gel, realizando un enfriamiento lento tras el tratamiento térmico ( $1100^\circ\text{C}$ ). Para la síntesis de la muestra policristalina por el método sol- gel, se han utilizado como productos de partida el Sr  $(NO_3)_2$  (99%), Nd  $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99%), Co  $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99%), Fe  $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99%) y ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  (99,5%) además de  $NH_3$  concentrado, para ajustar el pH a los valores adecuados. El precursor obtenido se calcina durante 12h a  $800^\circ\text{C}$  en un horno de mufla obteniendo el material como polvo negro. Posteriormente, la muestra ha sido molidas nuevamente y calentada a  $1100^\circ\text{C}$  /48 horas en aire.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X.

Las condiciones de temperatura y tiempo de tratamientos más apropiados se han deducido a partir de la evolución estructural de la muestra analizada por difracción de rayos X. En la Figura 4.2.1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X experimental y la diferencia entre los datos observados y calculados. Los parámetros estructurales finales obtenidos tras el refinamiento, se muestran en la Tabla 4.2.1. La Tabla 4.2.2 muestra algunas distancias interatómicas seleccionadas. El refinamiento de la estructura confirma que es isoestructural con  $Eu_2SrFe_2O_7$  [4].



**Figura 4.2.1.** Diagrama de difracción de rayos X experimental (puntos rojos) para  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ , calculado (línea de color negro sólido) y la diferencia entre ambos (línea azul en abajo). Las barras verticales (azul) indican a las posiciones de los picos de Bragg

Como hemos visto antes en este tipo de óxidos se produce inclinación de los poliedros  $BO_6$  con un Glazer ( $a^-a^0c^0$ ) y ( $a^0a^-c^0$ ) [5]. Es decir, en cada bloque de dos capas de la fase se

produce inclinación a lo largo de uno de los ejes pseudo-perovskite, siendo la dirección de inclinación 90° con respecto a un bloque adyacente.

**Tabla 4.2.1: Parámetros estructurales correspondientes a  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X.**

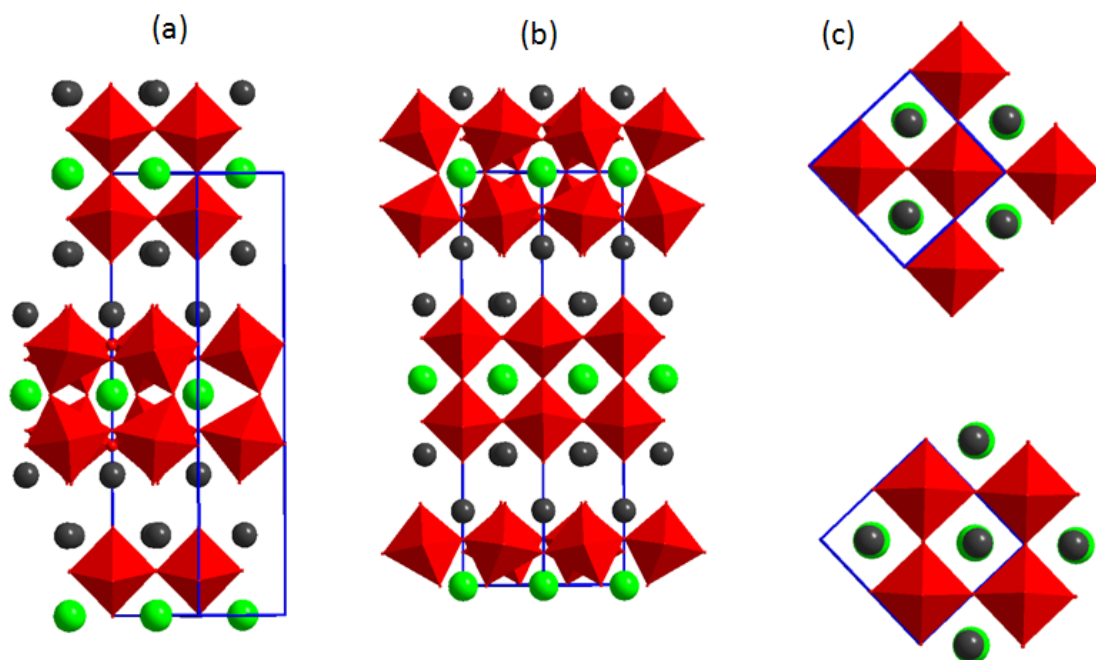
<b>a (Å)</b>	<b>5.3925(1)</b>	<b>O(1) posición 8h</b>	
<b>c (Å)</b>	<b>19.5552(6)</b>	<b>z</b>	<b>0.397(2)</b>
<b>Eu</b>		<b>Occ.</b>	<b>1.00(2)</b>
<b>Posición 8j</b>			
<b>x</b>	<b>0.2349(5)</b>	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.39(4)</b>
<b>z</b>	<b>0.1814(1)</b>	<b>O(2) posición 8j</b>	
<b>Occ.</b>	<b>1.00</b>	<b>x</b>	<b>0.289(2)</b>
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.68(5)</b>	<b>z</b>	<b>0.296(1)</b>
<b>Sr</b>		<b>Occ.</b>	<b>1.00(2)</b>
<b>Posición 4f</b>			
<b>x</b>	<b>0.2470(7)</b>	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.39(4)</b>
<b>Occ.</b>	<b>1.00</b>	<b>O(3) posición 4e</b>	
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.21(2)</b>	<b>z</b>	<b>0.080(4)</b>
<b>Co/Mn posición 8j</b>		<b>Occ.</b>	<b>1.00(3)</b>
<b>x</b>	<b>0.2453(7)</b>	<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.39(4)</b>
<b>z</b>	<b>0.4029(2)</b>	<b>O(4) posición 4e</b>	
<b>Occ. Co/Mn</b>	<b>0.75/0.25</b>	<b>z</b>	<b>0.390(4)</b>
<b>U*100 (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>0.14(4)</b>	<b>Occ.</b>	<b>1.00(3)</b>

U*100 (Å <sup>2</sup> )		0.39(4)
O(5) posición 4g		
El Grupo especial P4 <sub>2</sub> /mm (#136): 4e (0 0 z), 4f (x x 0), 4g (x -x 0), 8h (0 ½ z), 8j (x x z)  $\chi^2 = 2.04$ , R <sub>wp</sub> = 1.94%, R <sub>exp</sub> = 1.35%, R <sub>B</sub> = 5.53%	x	0.296(2)
	Occ.	1.00(2)
	U*100 (Å <sup>2</sup> )	0.39(4)

**Tabla 4.2.2: Información estructural Seleccionado para Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub> obtenida a partir de los datos de DRX. Los ángulos se expresan en grados y distancias en Å, una distorsión  $\Delta$  de los poliedros BO<sub>n</sub> se da como  $\Delta = 1/n \sum_{j=1,n} \{(d_n - \langle d(B-O) \rangle) / \langle d(B-O) \rangle\}^2$  y  $t = \langle r(A) \rangle + r(O) / \sqrt{2} \langle r(B) \rangle + r(O)$ .**

<i>Eu</i>	O(1)	2.44(2) x 2	<i>promedio Sr-O</i>	2.722(8)
	O(2)	2.28(2)	<i>distorsión SrO<sub>8</sub></i> $\times 10^{-4}$	49.803
	O(2)	2.444(9) x 2	<i>Co/Fe</i>	O(1) 1.912(5) x 2
	O(3)	2.679(8)		O(2) 2.11(1)
	O(4)	2.46(4)		O(3) 1.972(8)
<i>promedio Eu-O</i>		2.456(9)		O(4) 1.887(9)
<i>distorsión EuO<sub>7</sub></i> $\times 10^{-4}$		19.356		O(5) 1.926(8)
<i>Sr</i>	O(1)	2.79(3) x 4	<i>promedio Co/Fe-O</i>	1.953(8)
	O(3)	2.45(2) x 2	<i>distorsión</i> <i>(Co/Fe)O<sub>6</sub></i> $\times 10^{-4}$	14.741
	O(5)	2.476(9) x 2	<i>ángulo de</i> <i>inclinación<sup>a</sup></i>	18.6(2)
A lo largo del eje [110] pseudocúbico en un bloque de perovskita de dos capas y a lo largo de [-110] dirección en bloques adyacentes.				

Se confirma por DRXP que el óxido de composición  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  es fase única. Los máximos de difracción observados pueden ser indexados sobre la base de una celda unitaria tetragonal con el grupo espacial  $P 4_2/mnm$  y parámetro de red  $a = 5.39 (1) \text{ \AA}$  and  $c = 19.5 (6) \text{ \AA}$ . En la Figura 4.2.2 se muestra una representación esquemática de la estructura  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ .

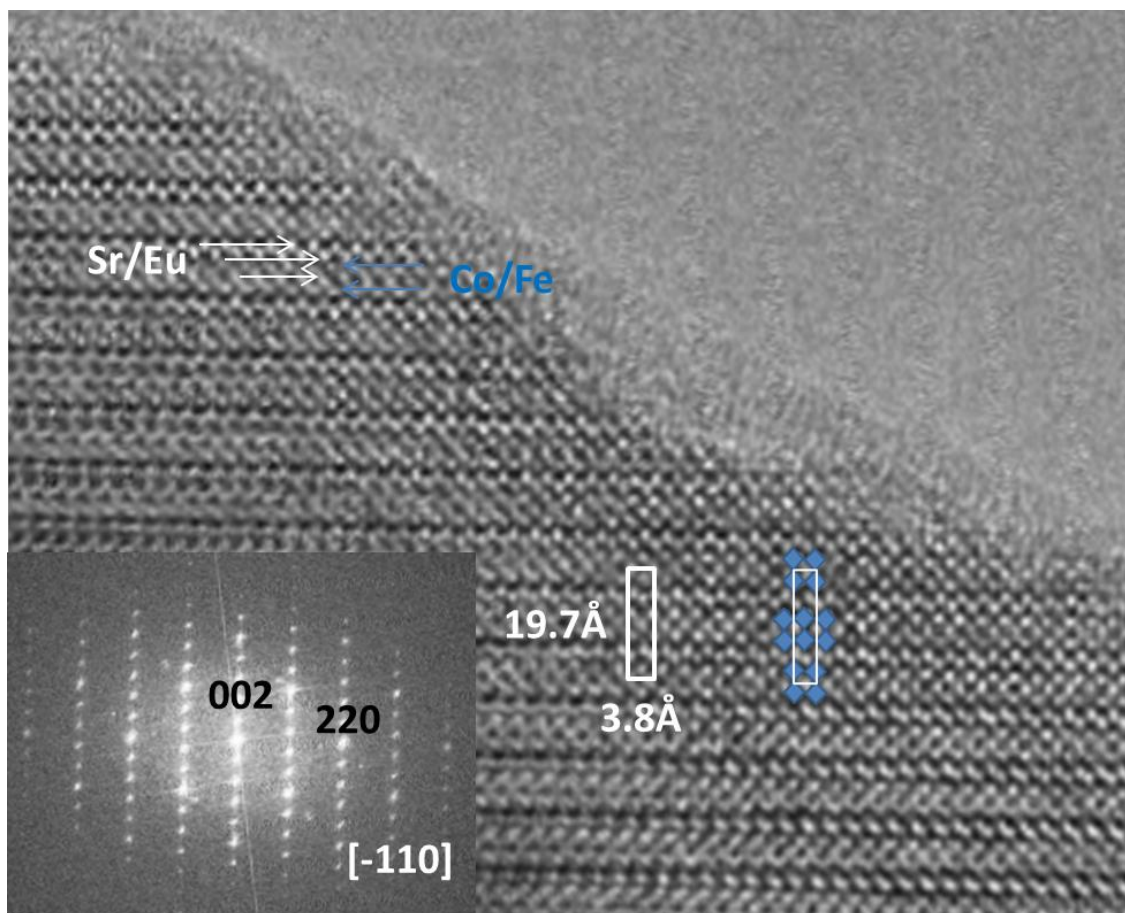


**Figura 4.2.2** (a) Representación esquemática a lo largo de la dirección  $[110]$  de la estructura  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ , (b) vista a lo largo del eje  $[1-10]$  de los bloques de perovskita y (c) la vista a lo largo del eje  $c$  de los bloques. Co y Mn se encuentran en el centro de octaedros rojo y los átomos de oxígeno están en las esquinas del octaedro (bolas pequeñas rojas); las bolas verdes representan los iones de Sr mientras las negras corresponden a Eu.

#### 4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

La imagen HRTEM  $[-110]$  (Figura 4.2.3) corresponde a un material aparentemente bien ordenado que muestra distancias de  $3.8 \text{ \AA}$  y  $19.7 \text{ \AA}$ , correspondientes a  $d_{110}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. La variación de contraste en esta imagen corresponde a dos capas con

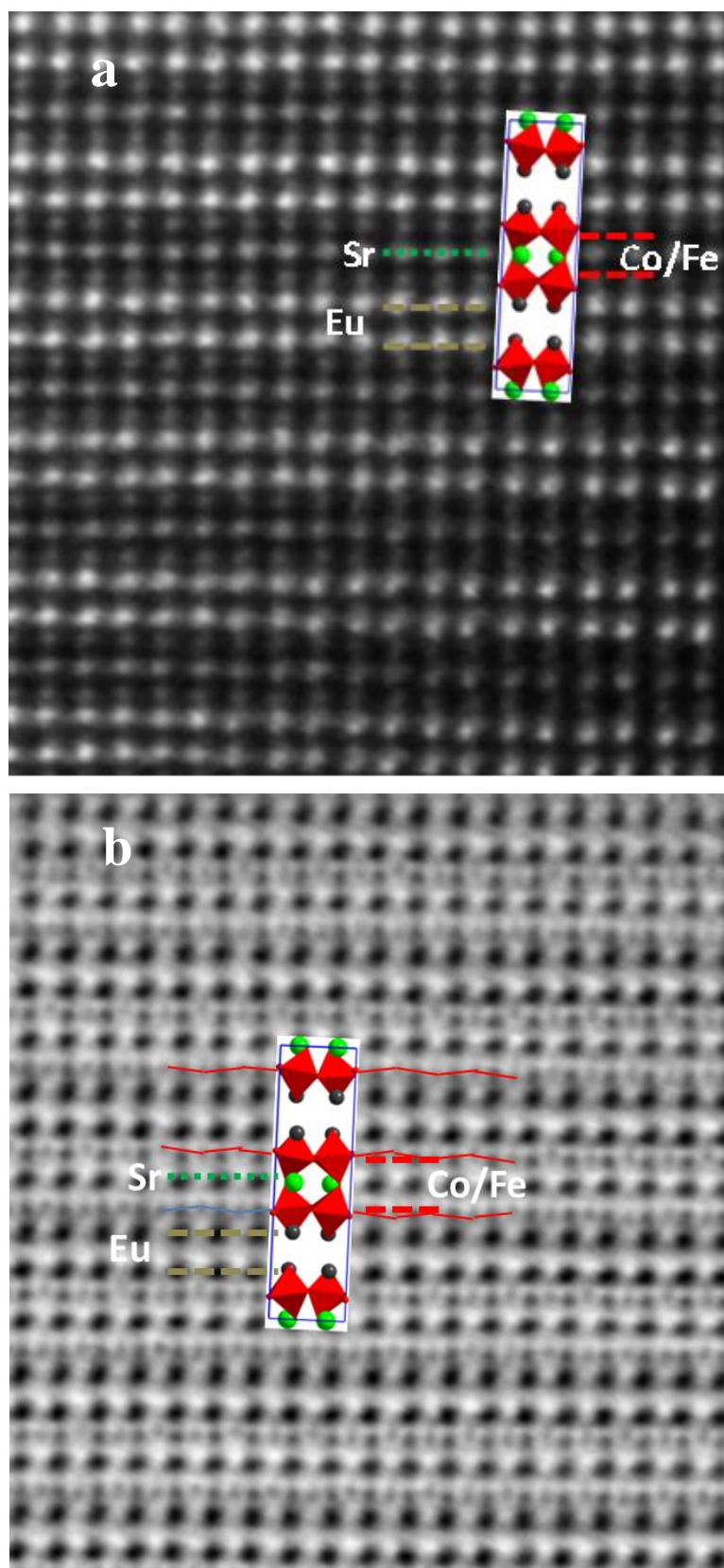
puntos brillantes que están marcados por barras blancas, que puede estar asociada a los átomos de Eu/Sr de los bloques tipo NaCl, estas capas están separadas por otras dos de menor intensidad que están marcados por barras azules, que en este caso corresponden a dos láminas de Co/Fe de los bloques perovskita. La alternancia de estos bloques con capas (Eu,Sr)O tipo NaCl se efectúa a lo largo del eje c. Dicha variación de contraste es característica del término  $n = 2$  de la serie Ruddlesden- Popper como hemos observado en el estudio de la fase anterior. Esta configuración se corresponde al modelo estructural representado en la Figura 4.2.2. A lo largo de todo el cristal se ha realizado la transformada de Fourier para analizar la posible presencia de diferentes dominios que pudieran mostrar la existencia de orden catiónico/aniónico o intercrecimiento de los diferentes miembros de la serie Ruddlesden- Popper adicionales. Sin embargo, todo el cristal parece homogéneo y no se observa ningún miembro adicional R-P.



**Figura 4.2.3** Imagen de microscopia de alta resolución HRTEM a lo largo del eje de zona [010] de la fase  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ .

Para tener más detalle de la estructura del óxido  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  se ha realizado un estudio HAADF y ABF-STEM con resolución atómica. En la Figura 4.2.4.a se muestra una imagen de STEM -HAADF a lo largo de la dirección [010]. Las columnas determinadas correspondientes a Eu, Sr y Co/Fe, se observan claramente dispuestas en orden a lo largo del eje c.





**Figura 4.2.4** (a) imagen HAADF a lo largo  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$   $[0\ 1\ 0]$ . (b) imagen ABF junto con el modelo esquemático comparativo de las posiciones atómicas.

Los puntos más brillantes están relacionados con los cationes más pesados como el Eu, mientras que los de intensidad intermedia corresponden a los átomos Sr. Los menos intensos corresponden a los cationes de Mn y Co. Estas características estructurales están de acuerdo con las reportadas para  $Eu_2SrFe_2O_7$  [4]. Como hemos observado antes en el estudio del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ , el orden de los iones  $Sr^{2+}$  y  $Ln^{3+}$  puede ocurrir en óxidos de R-P similares  $Sr_{2-x}Ln_xFe_2O_7$  a lo largo de los dos sitios del catión- A. Los cationes más pequeños  $Ln^{3+}$  se encuentran principalmente en las capas tipo NaCl, mientras que el más grande,  $Sr^{2+}$  se encuentra alojado preferentemente los sitios- A de los bloques de la perovskita [14]. Así, se refinó la distribución del Sr / Eu en dos sitios-A cristalográficamente distintos, y se determinó el ordenamiento catiónico completo. Sin embargo, no se detectó evidencia de orden Co / Fe en la subred B, ambos cationes se distribuyen al azar en los sitios octaédricos.

El estudio de microscópica de transmisión en campo claro ABF-STEM Figura se muestra en la 4.2.4.b. Este modelo de imágenes nos permite determinar las dos columnas de átomos pesados y átomos ligeros (incluso los átomos de oxígeno). En la Figura 4.2.4.b Se muestra una imagen de ABF-STEM a lo largo de la dirección [010]. Las columnas determinadas correspondientes a Eu, Sr y Co/Fe, se observan claramente dispuestas en orden a un intercrecimiento a lo largo del eje c. Los puntos más oscuros están relacionados con los cationes más pesados como el Eu, mientras que los de intensidad intermedia corresponden al catione Sr. Los menos intensos se pueden asignar a los cationes de Fe y Co. Estas características estructurales están de acuerdo con las reportadas para la fase anteriormente estudiada. En cualquier caso, el modelo estructural obtenido por esa técnica coincide bien. Incluso más, los átomos de oxígeno se revelan como punto débil pero claramente resuelto.

Una proyección esquemática del modelo estructural del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  basada en el de  $Eu_2SrFe_2O_7$  representado en la imagen insertada en la Figura 4.2.4.b ayuda a interpretar los contrastes observados.

Curiosamente, las posiciones de oxígeno son lo suficientemente claras en la imagen experimental manifestando detalles estructurales delicados, como la inclinación de los octaedros  $BO_6$  ( $B = Co, Mn$ ). La visualización directa de la inclinación octaédrica en óxidos de tipo perovskita por ABF-STEM se ha reportado anteriormente por Aso et al. [13].

Según los resultados anteriores hemos desarrollado un modelo estructural del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  basado de la estructura  $Eu_2SrFe_2O_7$  ( $n = 2$  miembro de la serie RP de compuestos en capas) con simetría  $P 4_2/mnm$  [4]. Los datos de DRXP se han utilizado para confirmar la validez de este modelo, derivado de las otras técnicas, para describir la estructura del compuesto  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ .

#### ***4.2.4 Caracterización electroquímica.***

Se ha estudiado la estabilidad de este material con el electrolito utilizado (CGO). Las pruebas se han realizado en las mismas condiciones de trabajo de las pilas para estudiar la estabilidad de la fase.

El óxido  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  presenta una buena estabilidad con el electrolito. En la Figura.4.2.5 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de la composición (50:50 wt %) tratada a 900 °C durante 12 horas, observándose únicamente los máximos

correspondientes a la mezcla de  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  y  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (barras azules) descartando reacciones o descomposiciones del electrodo y electrolito.

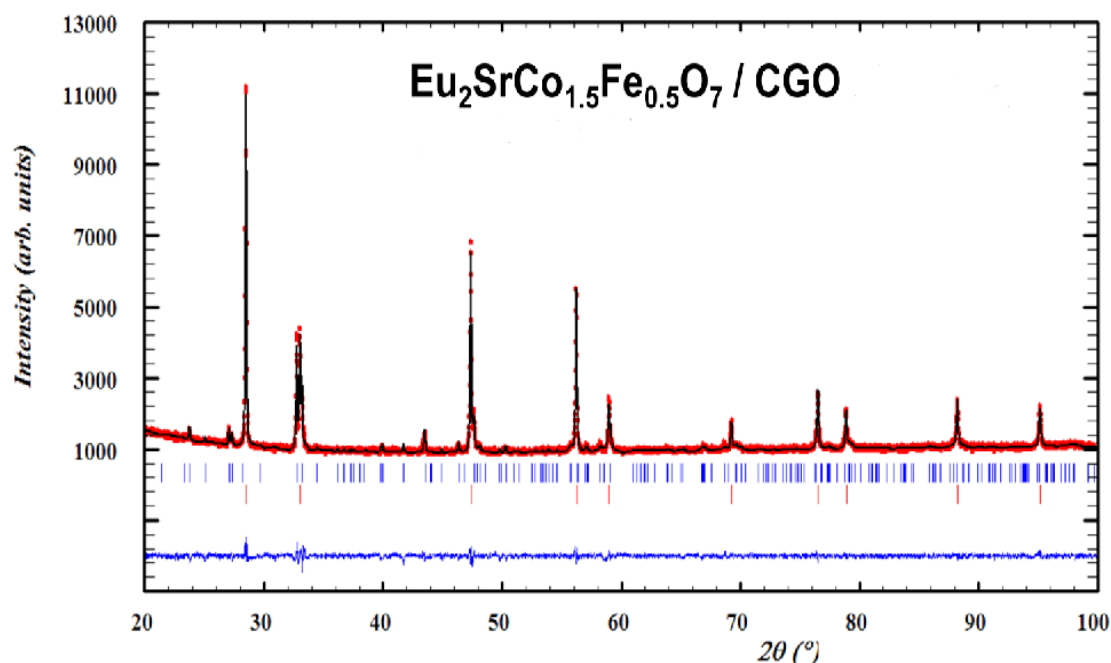


Figura 4.2.5 DRXP-patrón de  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  + CGO (barras azules) y CGO (barras rojas).

En la Figura 4.2.6.a muestra el espectro de impedancia de una celda simétrica  $SrEu_2Co_{1.5}Fe_{0.5}O_7/CGO/SrEu_2Co_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  medido en aire a 700 °C. Figura 4.2.6.b se muestra la variación del término ASR en función de la temperatura para la muestra medida en el intervalo de temperaturas entre 500-700 °C.

Los valores de ASR han sido determinadas mediante los espectros de impedancia. El valor de (ASR  $0.12\Omega\text{ cm}^2$ ) obtenido a 700 °C para el óxido  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  es más bajo que el obtenido anteriormente para el óxido  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  ( $0.15\Omega\text{ cm}^2$  a 700 °C) lo cual muestra que la introducción de Fe en este tipo de óxidos mejora las propiedades electroquímicas en su aplicación como cátodos en IT-SOFC

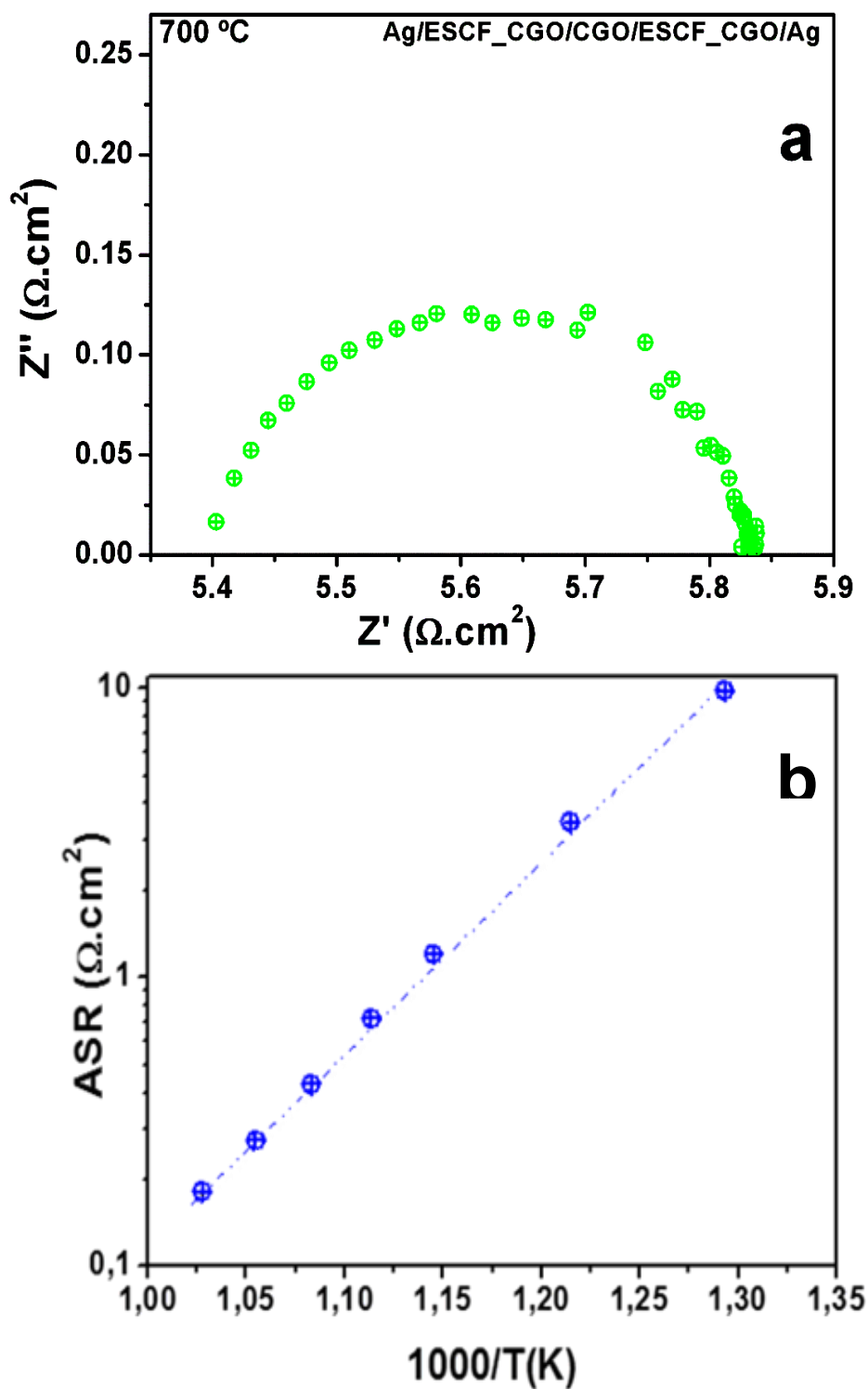


Figura 4.2.6 (a) Espectro de impedancia para ESCF / CGO celda simétrica a 700 °C. (b) Arrhenius diagrama de los valores de la resistencia-área específica (ASR), obtenido a partir de los espectros de impedancia de la celda simétrica  $Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$  / CGO.

#### 4.2.5 Conclusiones.

La búsqueda de nuevos materiales en el sistema  $(Eu,Sr)_{n+1}(Co,M)_nO_{3n+1}$  para utilizarlos como materiales de cátodo para IT-SOFC ha permitido obtener una fase nueva adoptada con  $Fe(Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7)$ , pertenece a la serie homologa de Ruddlesden-Popper (R-P) con termino  $n = 2$

La estructura cristalina se ha estudiado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. La distribución del Sr /Eu entre los dos sitios A ha sido refinado y estudiado junto a la inclinación de los poliedros  $Co/MnO_6$ . Estas características han sido confirmadas por HAAD y el estudio de STEM ABF

Se ha estudiado también la estabilidad química del compuesto con el fin de realizar la caracterización electroquímica. Las medidas de impedancia muestran los valores de ASR más bajos registrados hasta el momento para un óxido de RP con  $n=2$  ( $0.12 \Omega.cm^2$  at  $700^\circ C$  in air), este valor más bajo que el del  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ .

### 4.3 Referencias

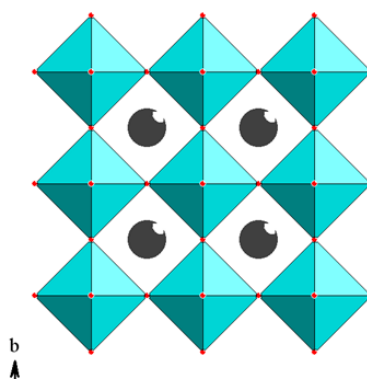
1. K. Boulahya, M. Parras and J. M. Gonzalez-Calbet. *J. Chem. Eur*, **2007**, 13, 910-915.
2. S. N. Ruddlesden and P. Popper. *Acta Crystallographica*, **1958**, 11, 54-55.
3. F. Prado and A. Manthiram. *J. Solid State Chem.*, **2001**, 158, 307-314.
4. N. N. M. Gurusinghe, J. de la Figuera, J. F. Marco, M. F. Thomas, F. J. Berry and C. Greaves. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, 48, 3537-3544.
5. A. M. Glazer. *Acta Crystallogr Sect B-Struct Commun.*, **1972**, B 28, 3384-&.
6. A. L. Chinelatto, K. Boulahya, D. Perez-Coll, U. Amador, C. Tabacaru, S. Nicholls, M. Hoelzel, D. C. Sinclair and G. C. Mather. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 7643-7653.
7. S. J. Skinner and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 709-712.
8. J. Rodríguez-Carvajal. *Physica Condensed Matter*, **1993**, B 192, 55-69.
9. A. V. Crewe. *Rep. Prog. Phys.*, **1980**, 43, 621-&.
10. S. J. Pennycook, *Nellist. P.D. Journal*, **2011**.
11. S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara. *Ultramicroscopy*, **2010**, 110, 903-923.
12. S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95, 3.
13. R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa and H. Kurata. *Sci Rep*, **2013**, 3, 6.
14. P. D. Battle, M. A. Green, N. S. Laskey, J. E. Millburn, L. Murphy, M. J. Rosseinsky, S. P. Sullivan and J. F. Vente. *Chem. Mat.*, **1997**, 9, 552-559.
15. M. T. Azcondo, J. Romero de Paz, K. Boulahya, C. Ritter, F. Garcia-Alvarado and U. Amador. *Dalton Trans*, **2015**, 44, 3801-3810.

16. K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Y. Babkin, S. M. Orel, S. G. Ovchinnikov and Y. G. Pashkevich. *J. Physical Chemistry A*, **2011**, 115, 13596-13604.
17. V. L. Joseph Joly, P. A. Joy and S. K. Date. *Solid State Communications*, **2002**, 121, 219-222.
18. T. Kyômen, R. Yamazaki and M. Itoh. *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4798-4803.
19. T. Kyomen, R. Yamazaki and M. Itoh, *Chem. Mat.*, **2004**, 16, 179-184.
20. V. L. Joseph Joly, P. A. Joy and S. K. Date. *Materials Letters*, **2001**, 51, 172-176.
21. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An experimental Introduction*, Taylor and Francis, London, **1993**.
22. S. B. Adler. *Solid State Ionics*, **1998**, 111, 125-134.
23. G. Amow, J. Au and I. Davidson. *Solid State Ionics*, **2006**, 177, 1837-1841.
24. K. W. Song and K. T. Lee, *Ceram. Int.* **2011**, 37, 573-577.
25. D. Munoz-Gil, D. Perez-Coll, J. Pena-Martinez and S. Garcia-Martin. *J. Power Sources*, **2014**, 263, 90-97
26. K. T. Lee, D. M. Bierschenk and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1255- A1260.





5.  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 1/3, 2/3$ )





Las cobaltitas con estructuras relacionadas con la perovskita cubica  $ABO_3$  [1-6], son potenciales candidatas para su aplicacion in diferentes campos como los eléctricos [2, 6] o magnéticos [1, 3, 6-9]. Este hecho, es en gran medida debido a su alta flexibilidad in adaptar substituciones catiónicas y/o aniónicas que a su vez llevan a la creación de nuevos órdenes catiónicos y/o aniónicos. El  $SrCoO_{3-\delta}$  es un óxido con estructura derivada de la perovskita que adopta con gran facilidad deficiencia anionica dando lugar a nuevas estructuras. Entre las diversas estructuras de la fase  $SrCoO_{3-\delta}$ , la estructura cubica muestra la mayor conductividad electrónica e iónica de oxígeno de todas ellas.

En este capítulo se investigan las variaciones estructurales que presenta este oxido cuando sustituimos parte del Sr Por Nd. Además, estudiaremos la influencia de los métodos de síntesis en las características estructurales y propiedades de estos óxidos.

## ***5.1 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ preparados a presión ambiente***

### ***5.1.1 Síntesis***

Los compuestos del sistema  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 1/3, 2/3$ ) han sido preparados mediante el método cerámico y sol-gel, realizando para todas las muestras sintetizadas un enfriamiento lento ( $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ). Para la síntesis de las muestras policristalinas por el método cerámico se han utilizado como productos de partida el  $Nd_2O_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $Co_3O_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $SrCO_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). Por otra parte, las muestras preparadas por el método sol-gel se han utilizado como productos de partida el  $Sr(NO_3)_2$  (99%),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99%),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99%), y ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  (99,5%) además de  $NH_3$  concentrado, para ajustar el pH hasta los valores adecuados.

El  $SrCO_3$  se calentó a 200 °C durante 10 horas antes de ser utilizado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron, homogeneizaron y se calentaron a 900 °C durante 12 horas para la descarbonatación. Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y luego se sometieron a sucesivos tratamientos térmicos.

En el caso de las muestras preparadas por el método sol-gel, el precursor obtenido (explicado en capítulo 2) se calcina durante 12h a 800°C en un horno mufla para obtener los materiales en forma de polvo negro. Las condiciones de temperatura y tiempo se presentan la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Condiciones de síntesis de los compuestos del sistema  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$**

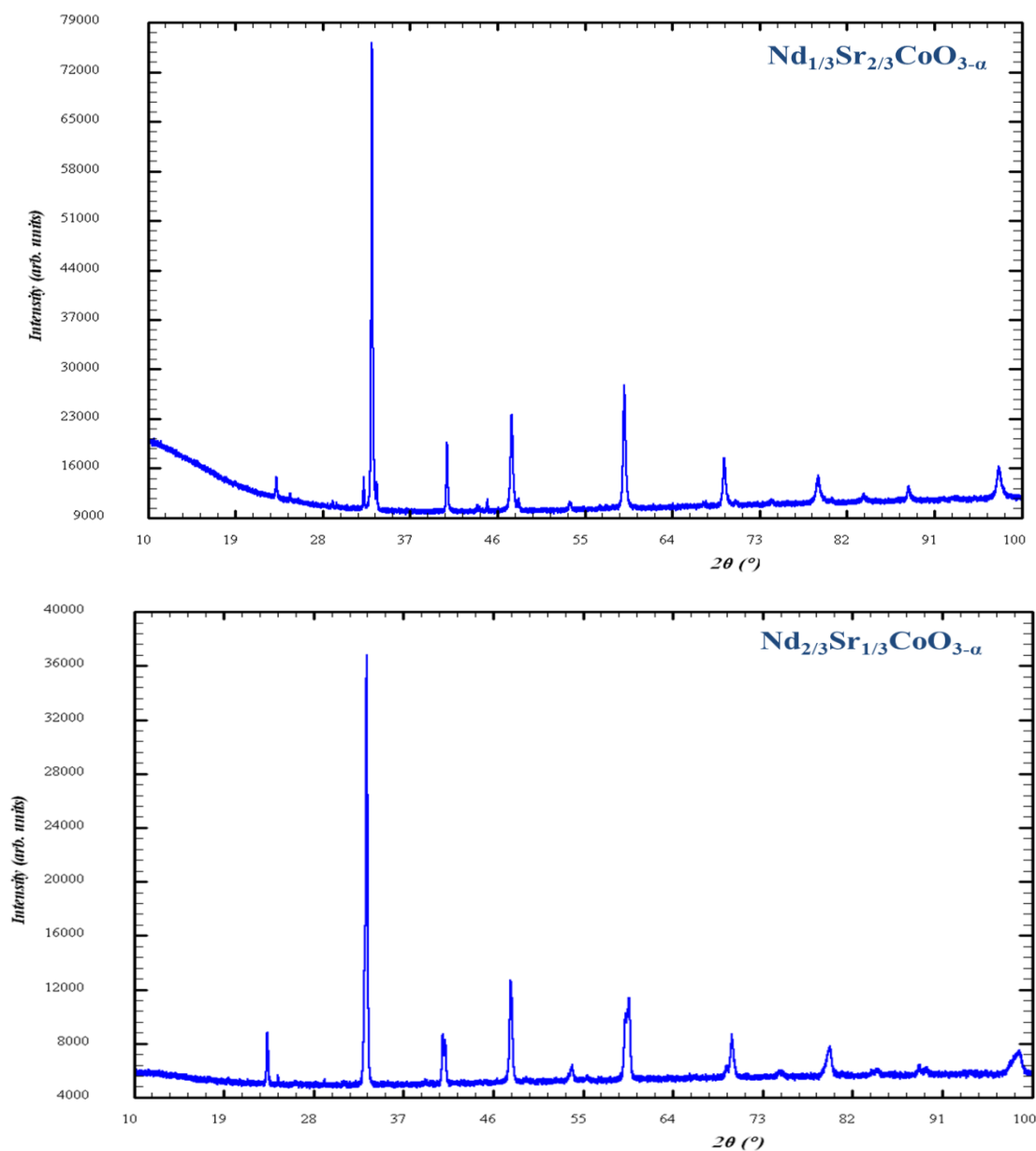
Fases preparadas	Cerámico	Sol-gel	resultados
$Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$	1100°C/72h	1100°C/48h	100%
$Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$	1100°C/72h	1100°C/48h	100%

### 5.1.2 Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras obtenidas por el método sol-gel (cerámico).

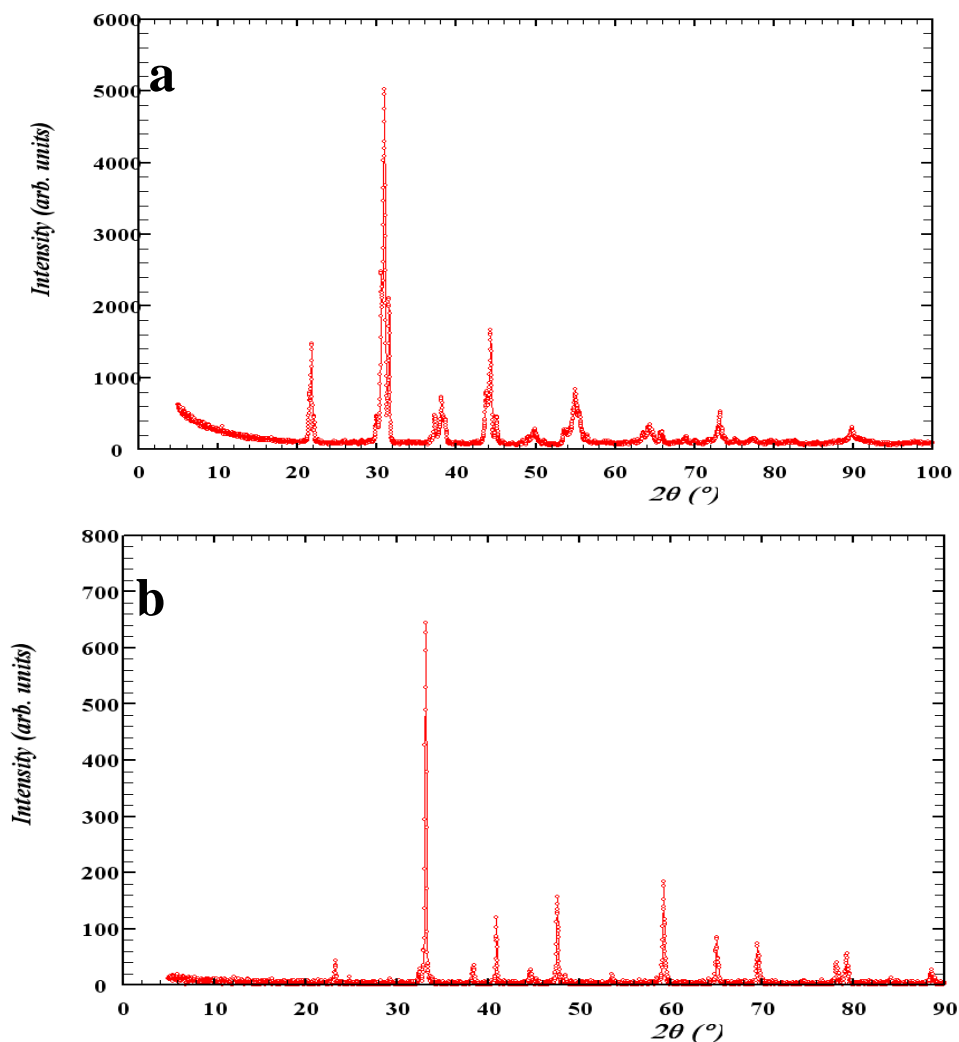
La difracción de rayos X correspondiente a la fase  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  muestra la presencia de una monofase de simetría ortorrómbica, todos los máximos se pueden indexar a una celda ortorrómbica con el grupo espacial (P bnm) y con parámetros reticulares:  $a=5.39$  (4) Å,  $b=5.49$  (7) Å y  $c=7.65$  (4) Å

Para la fase  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ , la difracción de rayos X correspondiente muestra una gran similitud con la fase anterior pudiendo asignar todos los máximos en una celda ortorrómbica con el grupo espacial (P bnm) y parámetros reticulares  $a=5.36$  (2), Å  $b=5.41$  (7) Å y  $c=7.60$  (4) Å.



**Figura 5.1** Diagramas de difracción de rayos X de  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (con  $x=1/3$  y  $2/3$ ) de método sol-gel.

Para hacer estudio comparativo con los materiales derivados de estas perovskitas sin dopar, hemos preparado y estudiado los óxidos  $SrCoO_{2.5}$  y  $NdCoO_3$ .



*Figura 5.2 Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las fases (a)  $SrCoO_{2.5}$  y (b)  $NdCoO_3$ .*

Se confirma por difracción de rayos X (Figura 5.2.a) la composición nominal de la muestra de  $SrCoO_{2.5}$  con simetría ortorrómbica con el grupo espacial (I bm2), todos los máximos pueden ser indexados a una celda con parámetros reticulares  $a = 5.47$  (3) Å  $b = 15.80$  (1) Å y  $c = 5.58$  (4) Å, no se han detectado reflexiones adicionales.

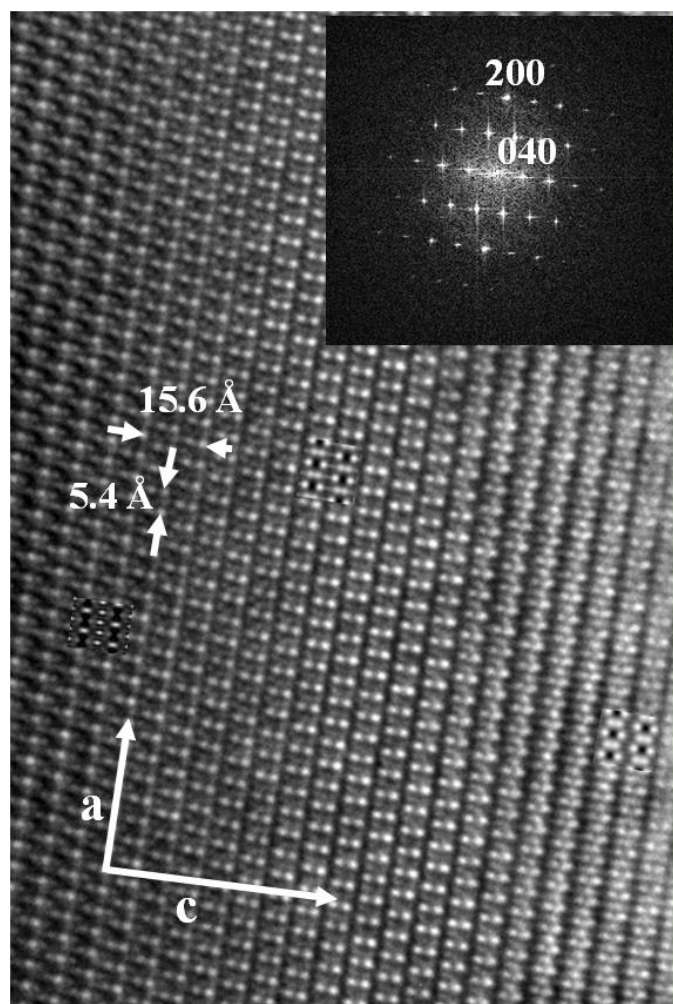
La muestra de composición nominal  $NdCoO_3$  se confirmó que era monofásica por difracción de rayos X (Figura 5.2.b) y los máximos pueden ser indexado a una celda ortorrómbica con el grupo espacial (P bnm) con parámetros reticulares  $a = 5.34 (4) \text{ \AA}$   $b = 5.33 (7) \text{ \AA}$  y  $c = 7.55 (4) \text{ \AA}$ .

### ***5.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).***

A raíz de la información obtenida por la difracción de rayos x para las fases  $SrCoO_{2.5}$ ,  $NdCoO_3$ ,  $Sr_2NdCo_3O_{9-\delta}$  y  $SrNd_2Co_3O_{9-\delta}$  se ha realizado un estudio por microscopia electrónica (HRTEM) para complementar estos resultados.

La imagen de microscopia de alta resolución HRTEM (Figura 5.3), tomada a lo largo del eje de zona [001], muestra un material aparentemente bien ordenada con distancias d 5.5 Å y 15.6Å, que corresponden a  $d_{100}$  y  $d_{010}$ , respectivamente, y que corresponden a las distancias interplanares de la celda ortorrómbica anteriormente descrita mediante difracción de rayos x.



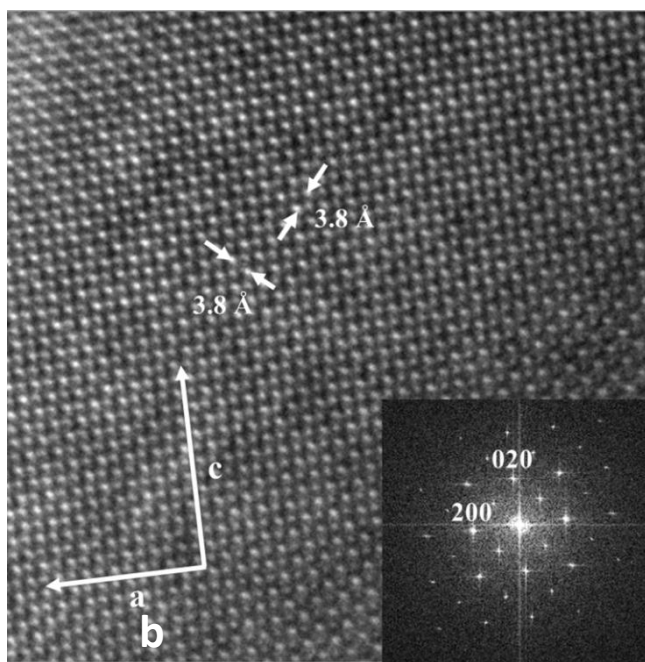


*Figura 5.3. Imagen HRTEM de  $SrCoO_{2.5}$  a lo largo del eje  $[010]$ . FFT óptico de la imagen (a). Las imágenes simuladas se ven en el recuadro.*

A continuación, se observa la variación de contraste que es fuertemente dependiente del espesor. Esta variación ha sido interpretada mediante simulaciones de imagen y a partir de las coordenadas atómicas de  $SrCoO_{2.5}$ , se calculó de la imagen con el grupo espacial  $Ibm2$ . Las imágenes simuladas (se muestran en las inserciones) muestran un buen acuerdo con la micrografía experimental.

La imagen HRTEM a lo largo del eje zona  $[001]$  correspondiente al compuesto  $NdCoO_3$  (Figura 5.4) muestra un material aparentemente bien ordenada con distancias  $d$  de 3.8 Å, que corresponde a  $d_{110}$  y  $d_{\bar{1}\bar{1}0}$ . Se llevó a cabo la Transformada de Fourier en la micrografía

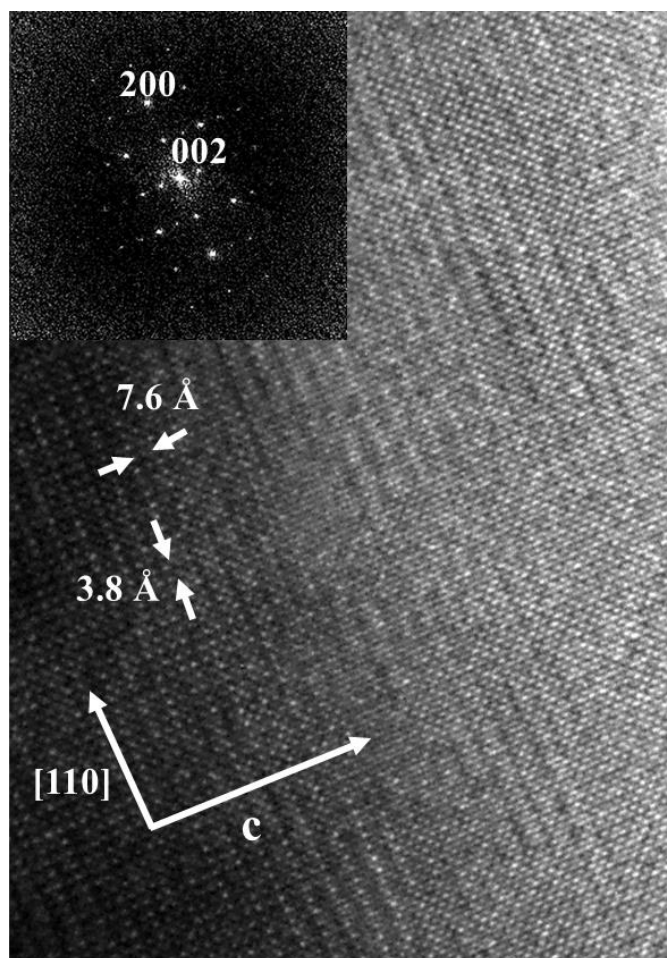
HRTEM (insertado en el recuadro), para buscar la existencia de diferentes dominios que podrían indicar la presencia de orden adicional o de defectos (catiónicos o aniónicos) en la estructura. Sin embargo, todo el cristal es homogéneo y sólo se observan los máximos correspondientes a la estructura perovskita simple (Figura 5.3). El contraste observado en esta imagen corresponde a puntos brillantes que se alternan con otros menos brillantes, que pueden estar asociados con los átomos de Nd que se alternan con los átomos del Co a lo largo del eje [010].



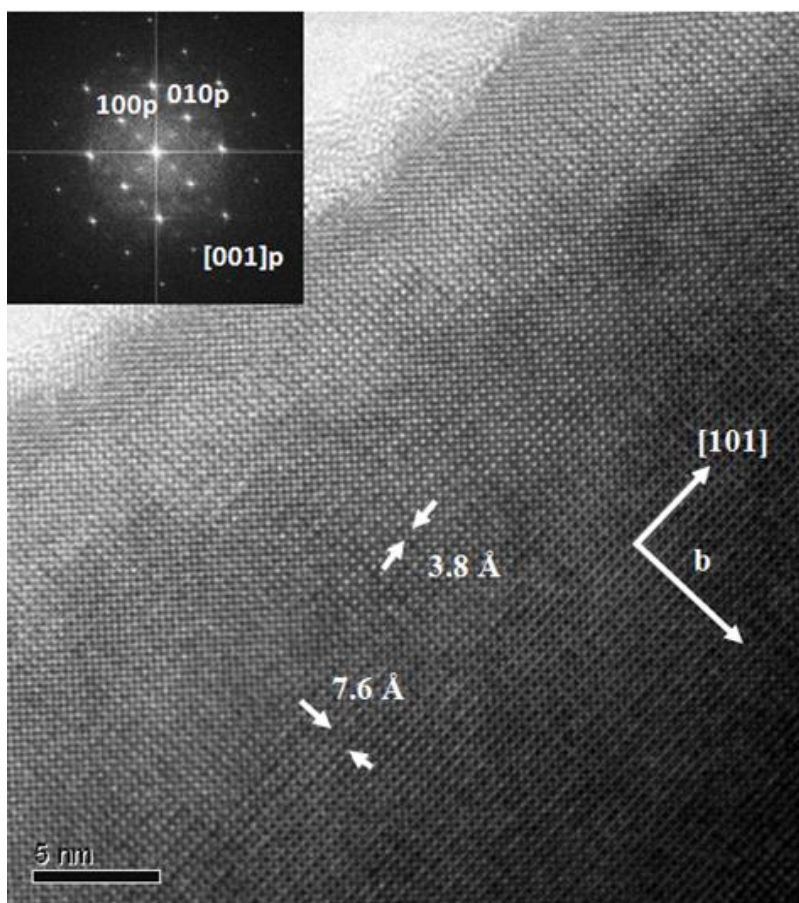
**Figura 5.4.** Imagen HRTEM de  $NdCoO_3$  a lo largo del eje [001]. FFT óptica de la imagen.

En la Figura 5.5 se muestra la imagen HRTEM a lo largo del eje de zona [110]. Se aprecia un cristal aparentemente ordenado con distancias reticulares de 3.8 Å y 7.6 Å, que corresponde a  $d_{110}$  y  $d_{001}$ , respectivamente. Se realizó la transformada de Fourier en la micrografía HRTEM (insertado en el recuadro), para buscar la existencia de diferentes dominios que podrían mostrar la presencia adicional de orden (catiónico o aniónico) en la

estructura. Sin embargo, toda la zona del cristal resulta homogénea y FFT correspondiente a la celda unidad mencionada se observa en la (Figura 5.5). El contraste observado en esta imagen corresponde a líneas con puntos brillantes que alternan con otros más brillante a lo largo de la direccione [001], característico de una perovskita doble a lo largo de uno de los ejes.



*Figura 5.5 Imagen HREM de  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  lo largo del eje [001]. FFT óptica de la imagen.*



**Figura 5.6** Imagen HREM de  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  lo largo del eje  $[001]$ . FFT óptica de la imagen.

En la Figura 5.5 se muestra la imagen HRTEM correspondiente al material  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  a lo largo del eje de zona  $[110]$ . Se aprecia un material aparentemente ordenado con distancias reticulares de  $3.8 \text{ \AA}$  y  $7.6 \text{ \AA}$ , que corresponde a  $d_{101}$  y  $d_{010}$ , respectivamente. La transformada de Fourier en la micrografía HRTEM (insertado en el recuadro) muestra un material bastante homogéneo sin aparentemente ningún tipo de orden adicional ya sea catiónico o aniónico. La estructura correspondiente a este material es isoestructural a la fase anterior ( $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ ).

Tanto los datos obtenidos por difracción de rayos x como por microscopía confirman que los compuestos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  presentan una estructura relacionada con la estructura perovskita.

La relación estructural entre la perovskita de simetría cúbica simple Pm-3m con parámetro de red  $a_c$  y las fases preparadas  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ , presenta una relación cristalográfica con parámetros de celda unidad para esta última de:  $a \approx \sqrt{2}a_c$ ,  $b \approx \sqrt{2}a_c$ ,  $c \approx 2a_c$  con respecto a la anterior. No se ha observado ningún tipo de orden en las posiciones A entre el Sr y el Nd ni para las vacantes aniónicas (Figura 5.7). Las vacantes de oxígeno en estas fases parecen estar repartidas al azar a lo largo de la estructura.

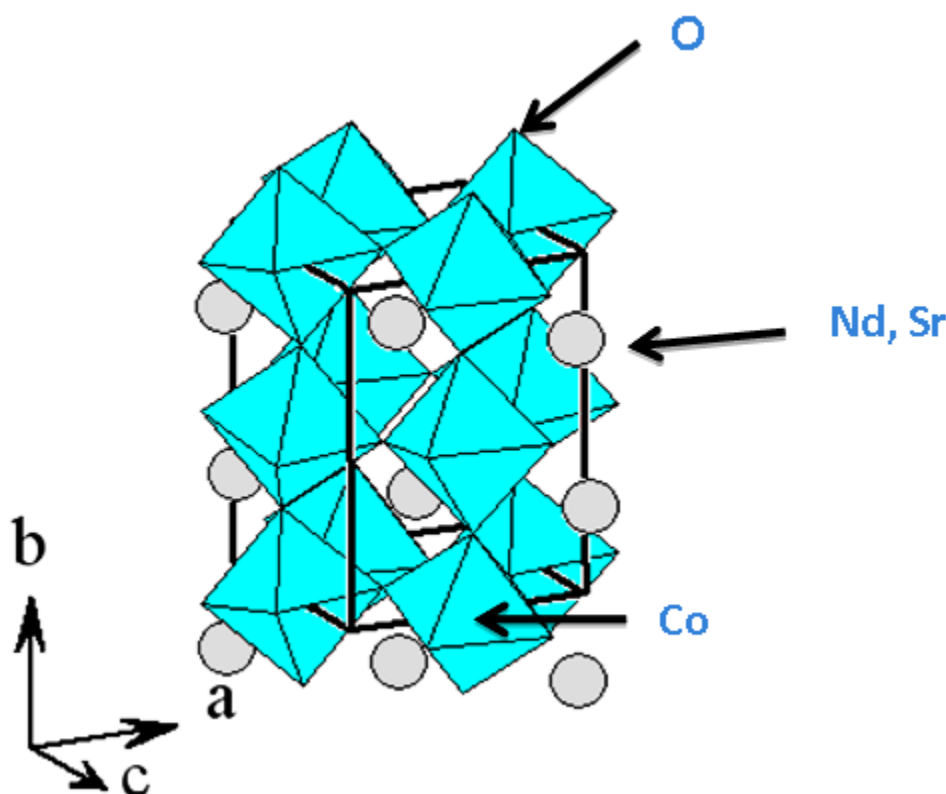
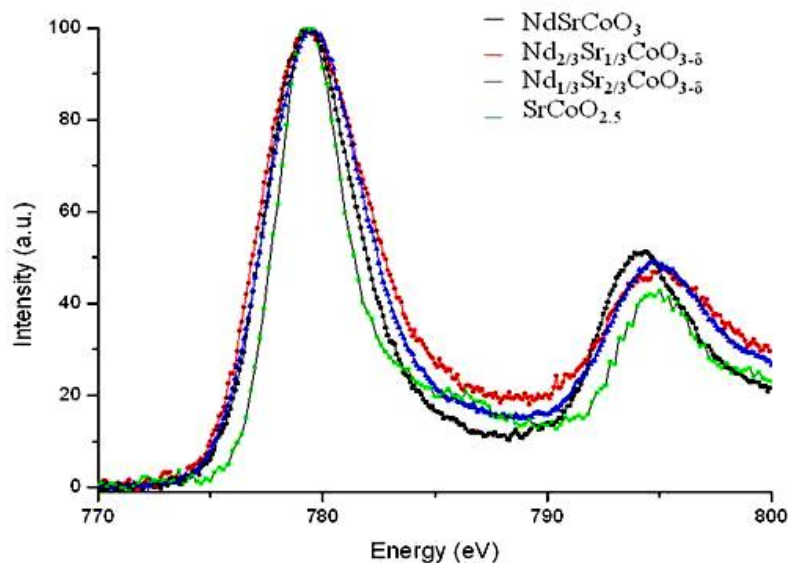


Figura 5.7. Representación esquemática de la estructura del compuesto  $Sr_{2/3}Nd_{1/3}CoO_{3-\delta}$ .



#### 5.1.4 Espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS)

Se espera que la incorporación de átomos de Nd en el sistema  $SrCoO_{2.5}$  genere una variación en el estado de oxidación y/o variación estado mixto de espín para el Co. Por lo tanto, para los átomos de Co esperaríamos que la relación  $L_{2,3}$  varíe cuando cambia la configuración electrónica, para establecer la configuración del spin y/o el estado de oxidación del Co en cada composición de  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ , se realizó un estudio EELS mediante la comparación de la evolución del Co  $L_{2,3}$  bordes para todo el rango estudiado. Los espectros de EELS correspondientes a las muestras  $NdCoO_3$ ,  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ ,  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $SrCoO_{2.5}$  se muestran en la Figura 5.8.



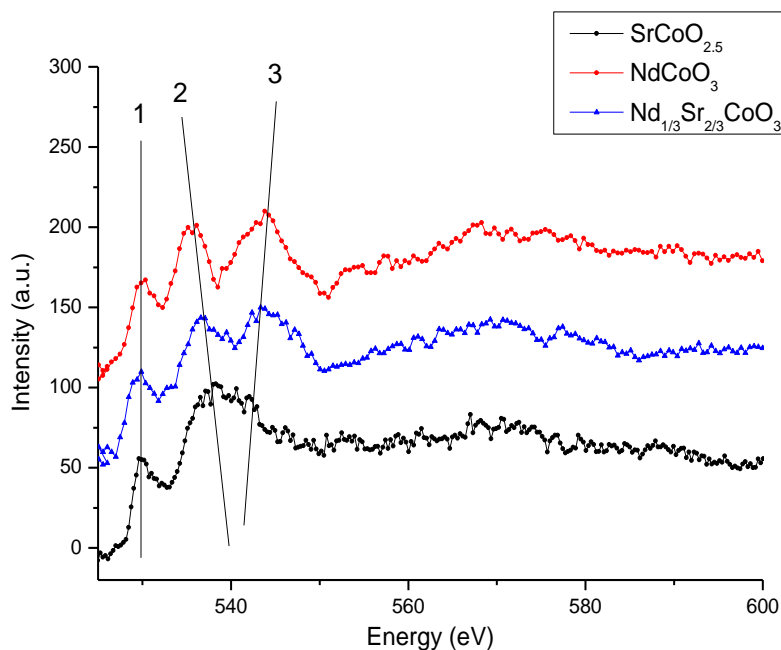
**Figura 5.8.** Espectros EELS del Co  $L_{2,3}$  bordes para  $NdCoO_3$ ,  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ ,  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $SrCoO_{2.5}$ . Los datos han sido normalizados a la intensidad del máximo  $L_3$ .

Los máximos correspondientes a las líneas  $L_{2,3}$  del Co para todas las muestras del sistema  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  se normalizaron de acuerdo a la intensidad del máximo  $L_3$ , como se muestra en la Figura 5.7. Los resultados muestran que el estado de oxidación del Co en  $SrCoO_{2.5}$  es 3+ en alto espín [10] y se corresponde con los espectros reportados por (Radtke y Botton, 2011) para el compuesto  $Sr_2CoRuO_6$  [11] similar al del presente estudio. No obstante, no se observaron diferencias significativas para el  $NdCoO_3$ , en el análisis de la relación de intensidad de los picos ( $L_2 / L_3$ ) demostrando que todo el Co está en el estado de oxidación 3+ en bajo espín [11]. Los espectros correspondientes a las fases  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\alpha}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\alpha}$  se encuentran en una situación intermedia entre las líneas  $L_{2,3}$  del Co  $NdCoO_3$  ( $Co^{+3}$  bajo spin) y  $SrCoO_{2.5}$  ( $Co^{+3}$  alto spin). El análisis borde de las posiciones del  $CoL_{2,3}$ , la diferencia de energía de los bordes Co ( $L_2-L_3$ ) y la relación de intensidad de la Co ( $L_3/L_2$ ) manifiesta que los átomos de Co en estos compuestos presenta una configuración intermedia ( $Co^{+3}$  spin intermedio).

Hemos estudiado también el espectro  $O_K$  borde para tener información sobre la coordinación estructural de los átomos de oxígeno, las configuraciones y los cationes vecinos y el tipo de estos cationes. Este estudio es posible porque el espectro está causado por la transición desde el estado  $O_{1s}$  a los estados finales  $O_{2p}$  en la banda de conducción, híbridos con los orbitales de valencia de los cationes vecinos.

Las características del borde  $O_K$  para  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $NdCoO_3$  son bastante similares (Figura 5.8). El primer pico 1 proviene de la hibridación entre los átomos de O y Co. El siguiente 2 surge de la hibridación entre Sr y/o Nd con O, mientras que el último (con la etiqueta 3), se debe a la interacción de ambos cationes, Sr (Nd) y Co, con oxígeno.

La Figura 5.9 muestra los resultados actuales de los espectros en el borde  $O_K$  de  $NdCoO_3$ ,  $SrCoO_{2.5}$  y  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ .



**Figura 5.9** espectros de  $O_K$  bordes espectros para los compuestos  $Nd_1SrCoO_3$ ,  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ ,  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $SrCoO_{2.5}$  ( $x = 0, 1/3, 2/3$  y  $1$ ). Todos los espectros fueron calibrados en Aceptar posición del pico pre-borde.

En todos los espectros los dos picos 1 y 2 se muestran pronunciados debido a las transiciones de los estados híbridos  $2p$  con los orbitales metálicos, Co y Sr/Nd respectivamente. Los valores de las distancias entre los picos 1 a 2 son ligeramente diferentes entre los tres sistemas; 5.6 eV para  $NdCoO_3$ , 8 eV para  $SrCoO_{2.5}$  y 6.8 eV para  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ , mientras que los valores de las distancias de separación de los picos 1 a 3 son 14.3 eV para  $NdCoO_3$  y 13.3 eV para  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ .



El compuesto  $SrCoO_{2.5}$  sólo muestra 2 picos bien definidos. La diferencia se encuentra en la separación de los picos 1 a 2 y de 1 a 3 que se puede explicar cómo la superposición de los espectros procedentes de Co en entornos de oxígeno diferentes como se observa en el compuesto  $ACrO_3$  ( $A = Ca, Sr$  y  $Pb$ ) del sistema (Arévalo et al 2008) [12]. El  $SrCoO_{2.5}$  presenta también sitios de oxígeno no equivalentes (celda unidad es el doble de los compuestos dopados con Nd) dando lugar a una ampliación de los espectros [4,12-13].

#### ***5.1.5 Caracterización magnética***

Las medidas de susceptibilidad magnética para los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  se muestran en la Figura 5.10.a, b, respectivamente. La disminución de la temperatura indica un fuerte aumento de la susceptibilidad magnética alrededor de 192 y 205 K para las muestras  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ , respectivamente. Este comportamiento corresponde a la aparición de un comportamiento ferromagnético.

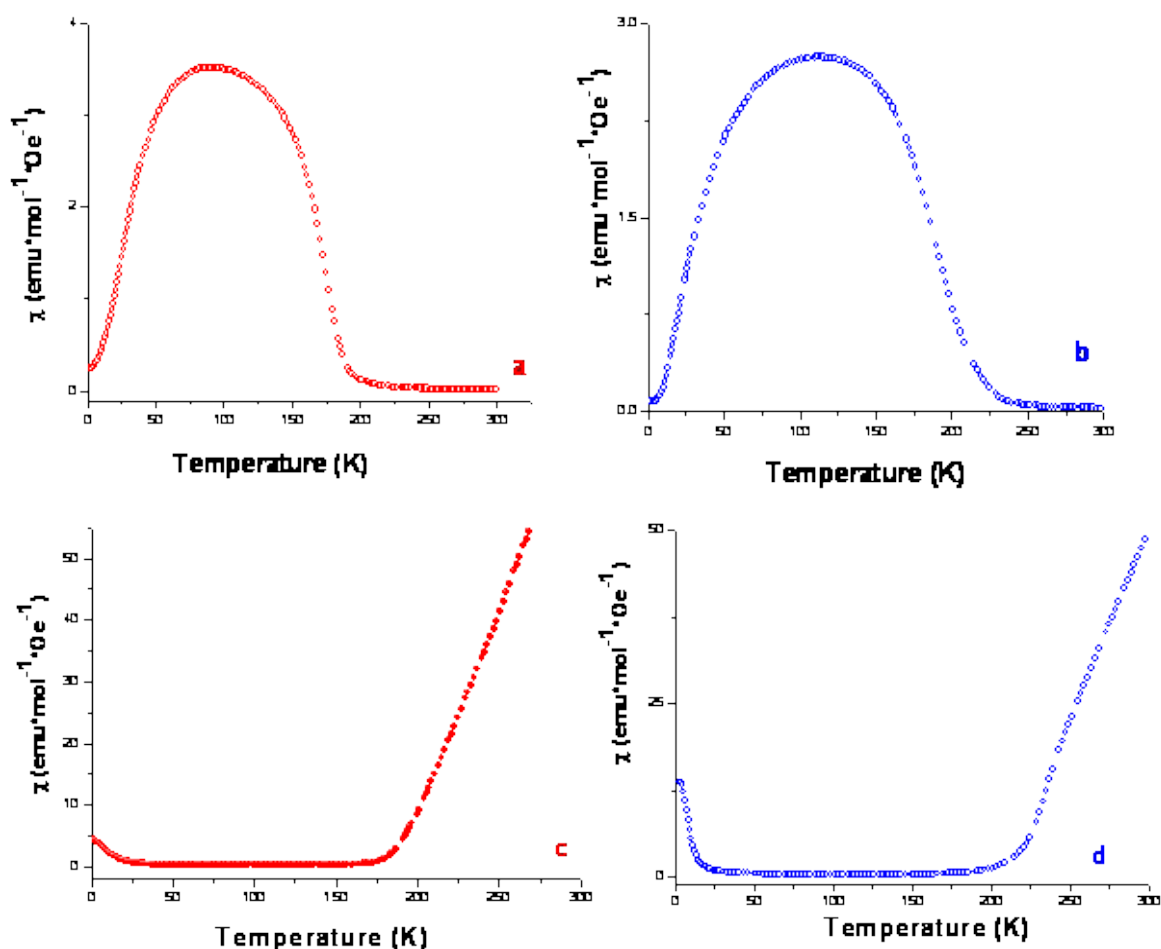


Figura 5.10. Representación de la susceptibilidad magnética para las muestras  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  (a) y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  (b) y la inversa para  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  (c) y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  (d).

A más baja temperatura ambas susceptibilidad muestran máximos anchos centrados a 92 y 102 K, respectivamente. La inversa de la susceptibilidad ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura correspondientes a los compuestos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ , se representan en la Figura 5.10.c y 5.10.d, en las gráficas se puede observar como por encima de la temperatura de aparición de la componente ferromagnética las susceptibilidades magnéticas siguen la ley de Curie-Weiss  $\chi = C / (T - \theta)$ .

El mejor ajuste de los datos del compuesto  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  según esta ley en el intervalo de la temperatura 250 - 300 K conduce a una función  $\chi = 1.44/T-191.6$ , mientras que para el compuesto  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  se obtiene la función  $\chi = 1.91/T-205.4$  para la ley de Curie-Weiss. Los valores altos de  $\theta$  obtenidos son indicativos del predominio de interacciones ferromagnéticas, probablemente en la subred del cobalto. Este hecho, justificaría la aparición de las componentes ferromagnéticas observadas a temperaturas próximas a  $\theta$ . Por otra parte, el momento magnético experimental calculado a partir  $C$ ,  $\mu_{exp} = \sqrt{8C}$ , para las muestras  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  es  $3.39 \mu_B$  y  $3.90 \mu_B$ , respectivamente.

Estos valores nos permiten obtener el momento magnético del cobalto descontando el momento magnético esperado para el Nd ( $3.62 \mu_B$ ). Así mismo, para el óxido  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  el momento magnético experimental para el cobalto es  $\mu_{Co} = ((3.39)^2 - 0.33 \times (3.62)^2)^{1/2} = 2.67 \mu_B$ , y para el óxido  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  es  $\mu_{Co} = ((3.30)^2 - 0.66 \times (3.62)^2)^{1/2} = 2.56 \mu_B$ . Estos valores experimentales son muy próximos a los valores esperados para el momento magnético (contribución solo espín) del  $Co^{3+}$  con estado de espín intermedio  $\mu = 2.83 \mu_B$  ( $S=1$ ), lo que está en buen acuerdo con los resultados obtenidos por EELS.

## **5.2 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ preparados a alta presión.**

### **5.2.1 Síntesis**

Los compuestos previamente estudiados en el capítulos anterior pertenecientes al sistema  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  y que corresponden a las composiciones  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ , han sido sintetizadas también mediante el método alta presión.

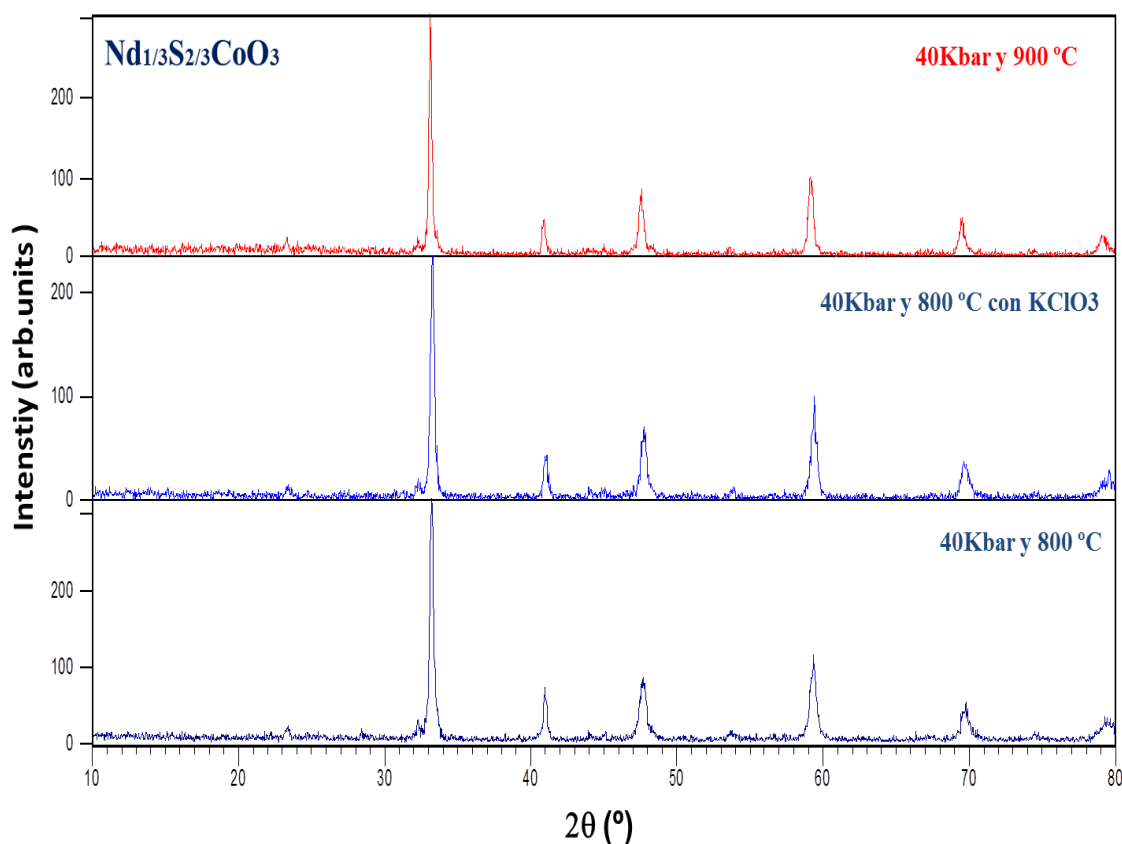
Para la síntesis de las muestras policristalinas se han utilizado como productos de partida el  $Nd_2O_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $Co_3O_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $SrCO_3$  (Sigma Aldrich 99.99%).

El  $SrCO_3$  se ha calentado a 200 °C durante 10 horas antes de ser utilizado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron, homogeneizaron y se calentaron a 900 °C durante 12 h para la descarbonatación. La mezcla se compacta en cápsulas de oro para la síntesis de alta presión. Los experimentos se llevaron a cabo en una prensa tipo Belt a una temperatura de 800°C y una presión de 40Kbar durante media hora.

En algunos experimentos se ha tratado de eliminar las impurezas que aparecen mediante la adición de un ligero exceso de  $KClO_3$  sin que este afecte a la composición de los compuestos preparados.

### **5.2.2 Difracción de rayos X**

En la Figura 5.11 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X correspondiente a la composición  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  preparadas por alta presión.



*Figura 5.11 Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la fase  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ .*

La difracción de rayos X correspondiente a las fases  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  muestran la presencia de una monofase de simetría ortorrómbica, todos los máximos se pueden indexar en una celda ortorrómbica con el grupo espacial (P bnm) y con parámetros reticulares:  $a=5.39$  (4) Å  $b=5.49$  (7) Å y  $c=7.65$  (4) Å.

Para la composición  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  la difracción de rayos X (Figura 5.12) muestra una gran similitud con la fase anterior, pudiendo asignar todos los máximos según una celda ortorrómbica con el grupo espacial (S.G. P bnm) y parámetros de celda  $a=5.36$  (2) Å  $b=5.41$  (7) Å y  $c=7.60$  (4).

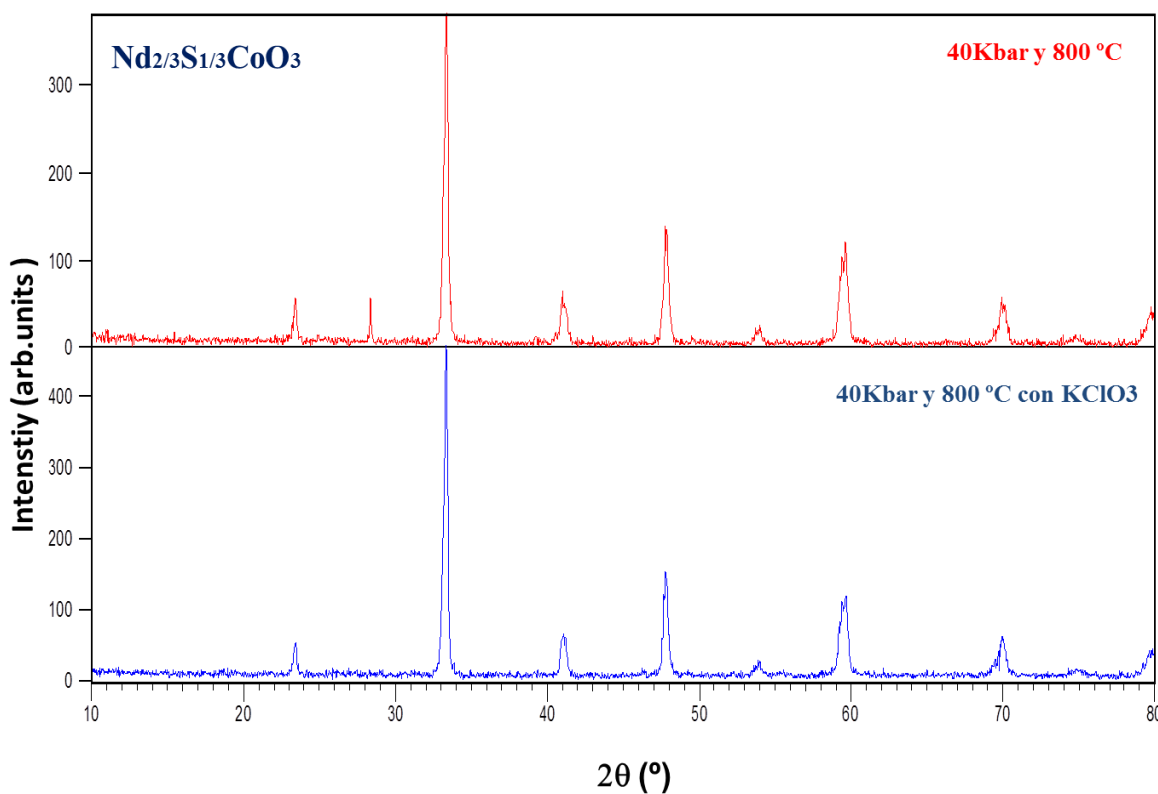
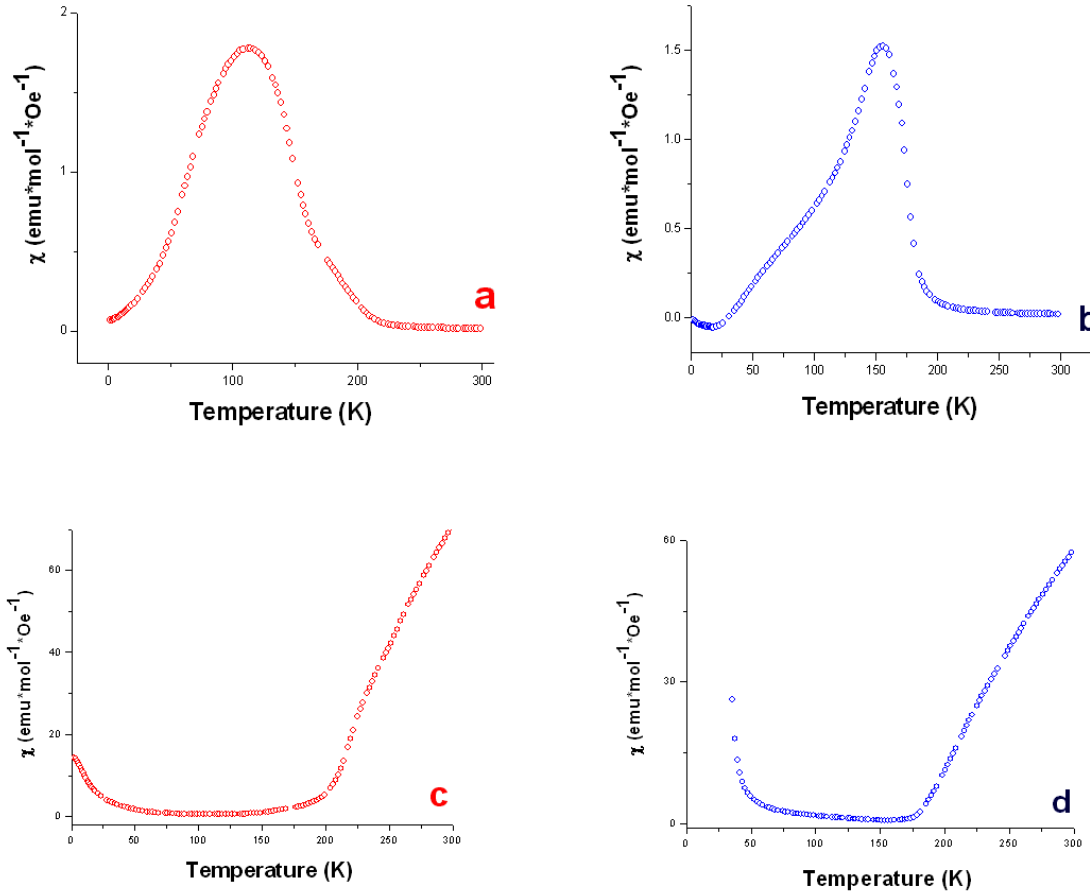


Figura 5.12 Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la fase  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$

### 5.2.3 Caracterización magnética de $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ y $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$

Los datos de susceptibilidad magnética de los óxidos preparados por alta presión;  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  se representan en la Figura 5.13.a, y 5.13.b). Ambos óxidos son paramagnéticos desde temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de  $\sim 210K$  y  $\sim 174 K$ , respectivamente. Temperatura a partir de la cual empieza a aparecer una componente ferromagnética pues, en ambos casos la susceptibilidad magnética presenta un aumento brusco.

Al disminuir la temperatura,  $\chi$  sigue aumentando hasta la aparición de un máximo ancho centrado alrededor de 120K para el óxido  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y un máximo menos ancho centrado en ~158 K para el óxido  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ .



**Figura 5.13** Susceptibilidad magnética para las muestras con alta presión  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  (a) y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  (b) y la inversa para  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  (c) y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  (d).

La inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura se muestra en la Figura. 5.13.c y la 5.13.d para los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_3$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_3$ , respectivamente. Utilizando la ley Curie-Weiss, se han obtenido los valores de  $\theta$  y  $C$  al ajustar tal función a los datos obtenidos en intervalo de entre 250-300 K. Para el óxido  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_3$ ,  $C = 1.52$

emu K mol<sup>-1</sup> Oe<sup>-1</sup> y  $\theta = 180.16$  K y  $C = 2.57$  emu K mol<sup>-1</sup> Oe<sup>-1</sup> y  $\theta = 162.12$  K para el compuesto Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3</sub>.

El valor del momento magnético experimental  $\mu_{\text{exp}}$ , para el óxido Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub>  es de 3.48  $\mu_B$  y el correspondiente al óxido Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub>  es de 4.53  $\mu_B$ .

A continuación, calculamos el momento magnético del cobalto considerando que el valor esperado para el momento magnético del Nd<sup>3+</sup> es de 3.62  $\mu_B$ , como  $\mu_{Co} = ((3.48)^2 - 0.33 \times (3.62)^2)^{1/2} = 2.79$   $\mu_B$  para Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub>  y  $\mu_{Co} = ((4.53)^2 - 0.66 \times (3.62)^2) = 3.44$   $\mu_B$  para Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub> . Si consideramos la ausencia de vacantes de oxígeno, puesto que el método de síntesis de alta presión es muy eficaz para la síntesis de óxidos de Co con estructura perovskita sin vacantes de oxígeno [14-16], podemos establecer estado de oxidación del cobalto +3.66 para Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3</sub> y +3.33 para Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3</sub>. Así el porcentaje de Co<sup>3+</sup> y Co<sup>4+</sup> en los óxidos Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3</sub> y Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3</sub> resulta ser 66% Co<sup>4+</sup> / 34% Co<sup>3+</sup> y de 33% Co<sup>4+</sup> / 67% Co<sup>3+</sup>, respectivamente.

A continuación, comparamos el momento magnético experimental del cobalto 2.79  $\mu_B$  y 3.44  $\mu_B$  en las muestras Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3</sub>, Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3</sub>, respectivamente con el momento magnético teórico del Co<sup>3+</sup> y Co<sup>4+</sup> en sus tres configuraciones posibles (alto espín, bajo espín y espín intermedio) se muestran en la Tabla 5.2.1 y 5.2.2, respectivamente.

Para la fase Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>CoO<sub>3</sub> podemos proponer la situación;

$$((Co^{3+})_{LS} (0)^2 \times 0.33 + (Co^{4+})_{IS} (3.87)^2 \times 0.67)^{1/2} = 2.59 (\mu_B)$$

Para la fase Nd<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>CoO<sub>3</sub>:

$$((Co^{3+})_{LS} (0)^2 \times 0.66 + (Co^{4+})_{HS} (5.92)^2 \times 0.34)^{1/2} = 3.40 (\mu_B)$$



**Tabla 5.2:** Los momentos magnéticos teóricos calculados a partir del contenido de  $Co^{3+}/Co^{4+}$  en el óxido  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_3$

$Co^{3+}(0.33) / Co^{4+}(0.67)$	LS ( $1.73 \mu_B$ )	IS ( $3.87\mu_B$ )	HS ( $5.92 \mu_B$ )
LS ( $0 \mu_B$ )	No	2.59	No
IS ( $2.82 \mu_B$ )	2.14	3.55	No
HS ( $4.89 \mu_B$ )	3.14	No	No

**Tabla 5.3:** Los momentos magnéticos teóricos calculados a partir del contenido de  $Co^{3+}/Co^{4+}$  en el óxido  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_3$

$Co^{3+}(0.66) / Co^{4+}(0.34)$	LS ( $1.73 \mu_B$ )	IS ( $3.87\mu_B$ )	HS ( $5.92 \mu_B$ )
LS ( $0 \mu_B$ )	No	2.25	3.4
IS ( $2.82 \mu_B$ )	2.54	3.21	4.09
HS ( $4.89 \mu_B$ )	4.09	No	No

Según los valores calculados, no se puede incluir un valor cercano al valor experimental de los dos óxidos suponiendo que para el óxido  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_3$  el valor teórico del momento magnético más próximo es el  $2.59 \mu_B$  ( $Co^{3+}$  (LS) /  $Co^{4+}$  (IS)) y de  $3.40 \mu_B$  ( $Co^{3+}$  (LS) /  $Co^{4+}$  (HS)) para el  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_3$ .

Los datos obtenidos para los óxidos preparadas por el método de alta presión muestran claramente que la temperatura de Curie de  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  disminuye con el aumento del contenido de Nd como ha sido reportado para el sistema  $Sr_{1-x}Ce_xCoO_3$  [17].

Sin embargo, en los óxidos preparadas por el método sol-gel y el método cerámico se ha visto que la temperatura de Curie aumenta al sustituir Sr por elementos de tierras raras. En estos casos, el cambio de la temperatura de Curie puede estar asociado a la introducción de

vacantes de oxígenos [18]. El aumento de la temperatura de Curie puede ser debido a la disminución de los vacantes de oxígeno ( $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  /  $\delta=0.4$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  /  $\delta=0.2$ ) como el caso del óxido  $SrCoO_{3-\delta}$  donde la temperatura de Curie aumenta con la disminución de las vacantes de oxígeno [19].

En este sentido, los análisis de EELS realizados en los compuestos preparados por el método sol-gel y método cerámico confirman la ausencia de  $Co^{4+}$  y presencia de vacantes de oxígeno para mantener la electroneutralidad. Además se observa que las temperaturas de Curie de los compuestos preparados a presión ambiente son más altas que de las mismos compuestos sintetizados a alta presión, lo cual muestra que la temperatura de Curie aumenta con la presencia de vacantes de oxígeno en la subred aniónica. A su vez, los momentos magnéticos de las muestras de alta presión son más altos que aquellos de las muestras preparadas a presión ambiente. Con todos estos datos podemos argüir que los compuestos preparados a presión ambiente presentan interacciones  $Co^{3+}-O-Co^{3+}$  (IS, IS) en las muestras sin alta presión mientras que los compuestos sintetizados bajo presión muestran interacciones  $Co^{3+}-O-Co^{4+}$  (no es determinable). La existencia del  $Co^{4+}$  con justifica la diferencia en las temperaturas y la variación del momento magnético en los compuestos preparados a presión ambiente y en condiciones de alta presión.

**Tabla 5.4 la temperatura de Curie y los momentos magnéticos de las muestras.**

Fases preparadas	$T_c$ (K)		$T_{max}$ (K)		$\mu_{eff}$ (MB)		Estado de espín del Cobalto	
	HP	SG/C	HP	SG/C	HP	SG/C	HP	SG/C
$Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$	180	191	158	92	2.79	2.67	$Co^{3+} / -$ $Co^{4+} / -$	$Co^{3+}$ IS
$Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$	162	205	120	102	3.44	2.56	$Co^{3+} / -$ $Co^{4+} / -$	$Co^{3+}$ IS

### 5.3 Conclusiones.

En este capítulo hemos estudiado las características estructurales y propiedades de los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ .

La estructura cristalina se ha determinado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución.

Los óxidos preparados  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$ , presentan una estructura ortorrómbica que puede relacionarse con la estructura perovskita cubica simple mediante tilting de los octaedros.

Los resultados de la espectroscopia de EELS confirman que el estado de oxidación del Co en  $SrCoO_{2.5}$  es 3+ en alto espín mientras que en el óxido  $NdCoO_3$  todo el Co está en el estado de oxidación 3+ en bajo espín. Para Los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  presentan un estado de spin intermedio entre el óxido  $NdCoO_3$  ( $Co^{+3}$  bajo spin) y  $SrCoO_{2.5}$  ( $Co^{+3}$  alto spin), lo cual muestra que los átomos de Co en los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  están en estado de oxidación 3+ con una configuración de spin intermedia ( $Co^{+3}$  spin intermedio).

Los óxidos  $Nd_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  y  $Nd_{2/3}Sr_{1/3}CoO_{3-\delta}$  preparados en todos los tanto a bajas como altas presiones, presentan un comportamiento ferromagnético.

Según los resultado el estado de oxidación del cobalto en los óxidos preparados por el método sol-gel (cerámico) es 3+ con estado de espín intermedio  $\mu = 2.83 \mu_B$  ( $S=1$ ), lo que está de acuerdo con los análisis de EELS, mientras las muestras preparadas por alta presión presentan un estado de oxidación del cobalto mixto (3+, 4+).

#### 5.4 Referencias

1. G. Briceno, X. D. Xiang, H. Change, X. Sun, P. G. Schultz. *Science*, **1995**, 270, 273-275.
2. Z. Q. Deng, W. S. Yang, W. Liu, C. S. Chen. *J. Solid State Chem*, **2006**, 179, 362-369.
3. J. G. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. P. Pouchard. *Mater. Res. Bull*, **1979**, 14, 831-839.
4. M. Kitta, T. Akita, S. Tanaka, M. Kohyama. *J. Power Sources*, **2013**, 237, 26-32
5. R. Letoquin, W. Paukus, A. Cousson, C. Prestipion, C. Lambirte. *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, 128, 13161-13174.
6. N. Petrov, O. F. Kononchuk, A. V. Andreev, V. A. Cherepanov, P. Kofstad. *Solid State Ionics*, **1995**, 80, 189-199.
7. A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M. W. Haverkort, D. I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett*, **2006**, 97, 247208,1-4.
8. X. L. Wang, H. Sakurai, E. J. Takayama – Muromashi. *Appl. Phys*, **2005**, 97, 10M519, 1-3.
9. T. Takeda, Y. Yamagushi, H. Watanabe, S. Tomiyoshi, H. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Jpn*, **1969**, 26, 1320.
10. A. Munoz et al *PHYSICAL REVIEW*, B78, 054404 (2008)
11. G. Radtke & G. A. Botton, S.J. Pennycook, P.D. Nellist, (editors). New York. Springer Science Business Media, **2011**. pp 207-245.
12. A. Arevalo-Lopez, E. Castillo-Martinez, M. A. Alario-Franco. *J. Phys Condens. Mat.*, **2008**, 20, 505-207.

13. E. Stoyanov, F. Langenhorst, G. Steinle-Neumann. *American Mineralogist*, **2007**, 92, 577–586.
14. M. Varela, Jaume Gazquez, J. Timotyh Pennycook, Cesar Magen, P. Mark Oxley, J. Stephan Pennycook, S.J. Pennycook, P.D. Nellist. *New York. Springer Science Business Media*, **2011**, pp, 429-467.
15. S. Balamurugan, M. Xu, E. Takayama-Muromachi. *J. Solid State Chem*, **2005**, 178, 3441.
16. S. Balamurugan, E. Takayama-Muromachi. *J. Solid State Chem*, **2006**, 179, 2231–2236.
17. S. Balamurugan, K. Yamaura, M. Arai, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev*, **2007**, B76, 014414.
18. W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi, and M. Karppinen. *Phys. Rev*, **2005**, B72, 104408.
19. S. Balamurugan, K. Yamaura, A. B. Karki, D. P. Young, M. Arai, and E. Takayama-Muromachi. *Phys. Rev*, **2006**, B 74, 172406.

## ***6. Conclusiones***



### 6. Conclusiones

Se han preparado y caracterizado nuevos materiales en el sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_4$  con  $x=0.5$ , 1 y 1.5, todas presentan la estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  que corresponde al término  $n=1$  de la familia Ruddlesden y Popper ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ). Además se ha observado que la variación de la composición en las posiciones de A no produce ningún tipo de orden estructural adicional entre los átomos del Sr y Nd. Mientras que, las propiedades magnéticas y electroquímicas sí que varían entre los diferentes compuestos.

El comportamiento magnético en los óxidos preparados varía según la concentración de los átomos de  $\text{Nd}^{3+}$ , donde se evoluciona de un comportamiento PM a FM al disminuir el contenido del Nd, esta disminución va acompañada con la aparición del  $\text{Co}^{4+}$  en la estructura.

Se ha observado también, que los mejores resultados de ASR se obtienen para las fases con una relación intermedia de Sr/Nd : 1/1 frente a la relación de 1/3. Los valores de ASR de estos óxidos mejoran con la aparición de oxígenos intersticiales. Un mayor contenido de oxígeno intersticial causa bloqueos de los caminos de conducción del sistema dando lugar a altos valores ASR, la ausencia de oxígeno intersticial tampoco ayuda, obteniéndose valores ASR mucho más altos.

La sustitución parcial de Co por otros elementos de transición como el Fe y Mn da lugar a la formación de nuevos compuestos sin variar el tipo estructural. Se ha observado que los materiales preparados por el método sol-gel muestran valores ASR más bajos que los preparados por el método cerámico.



Se han sintetizado y caracterizado nuevos compuestos en los sistemas  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$  y  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$  el estudio de las propiedades electroquímicas de estas fases muestra valores de ASR similares a los obtenidos en el sistema Sr-Nd-Co-O.

También se han obtenido dos nuevas fases con el termino  $n = 2$  de la serie homologa Ruddlesden-Popper (R-P). Los óxidos  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$  son isoestructurales entre sí, adoptando una simetría tetragonal con el grupo especial  $P4_2/mnm$ .

Los átomos de Sr y Eu se ordenan en este caso ya que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  son más pequeños y ocupan principalmente en las capas tipo NaCl, mientras que los iones  $\text{Sr}^{2+}$  más grandes se alojan en los sitios A de los bloques perovskita.

Las propiedades magnéticas del óxido  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  pueden entenderse sobre la base de la distribución aleatoria de  $\text{Co}^{3+}$  y iones  $\text{Mn}^{3+}$  junto a un ordenamiento a corto alcance de iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  donde tiene lugar la formación de clúster ferromagnéticos ( $T_C \approx 121$  K). A continuación, a 21 K se observa un comportamiento característico del comportamiento vidrio de espín.

Las medidas de impedancia para los óxidos  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$ , muestran los valores de ASR más bajos registrados hasta el momento para óxidos isoestructurales, a 700 °C in air se obtiene un valor de  $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para la fase  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  y  $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para el  $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$ .

Los óxidos preparados  $\text{Sr}_{2/3}\text{Nd}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Sr}_{1/3}\text{Nd}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ , presentan una estructura relacionada con la estructura perovskita donde las vacantes de oxígenos se encuentran al

azar. Los resultados de la espectroscopia EELS muestran que los átomos de Co en estos óxidos ( $\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ) están en estado de oxidación 3+ con una configuración de spin intermedia ( $\text{Co}^{+3}$  spin intermedio). Utilizando el espectro correspondiente a los borde  $\text{O}_K$  de los óxidos  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  y  $\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ , se puede ver la presencia de oxígeno no equivalentes en la estructura atómica.

Todos los óxidos  $\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  preparados tanto por el método sol-gel (cerámico) como por el método alta presión, presentan un comportamiento ferromagnético.

Se observa que las temperaturas de Curie de los compuestos preparados a presión ambiente son más altas que la correspondiente los sintetizados a alta presión, lo cual muestra que la temperatura de Curie aumenta con la presencia de vacantes de oxígeno en la subred aniónica.

Si comparamos los óxidos preparadas por el método de alta presión entre si se observa claramente que la temperatura de Curie de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  disminuye con el aumento del contenido de Nd ya que este hecho está relacionado con la disminución de la concentración de  $\text{Co}^{+3}$  en la estructura.





